



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie 1: Nuklearchemie

**Heiße Reaktionen in den Systemen
 $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(\text{l})$ und $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$**

von

Günter Schmitz

Bruno Nebeling

Kurt Rössler

Jül-2119
März 1987
ISSN 0366-0885

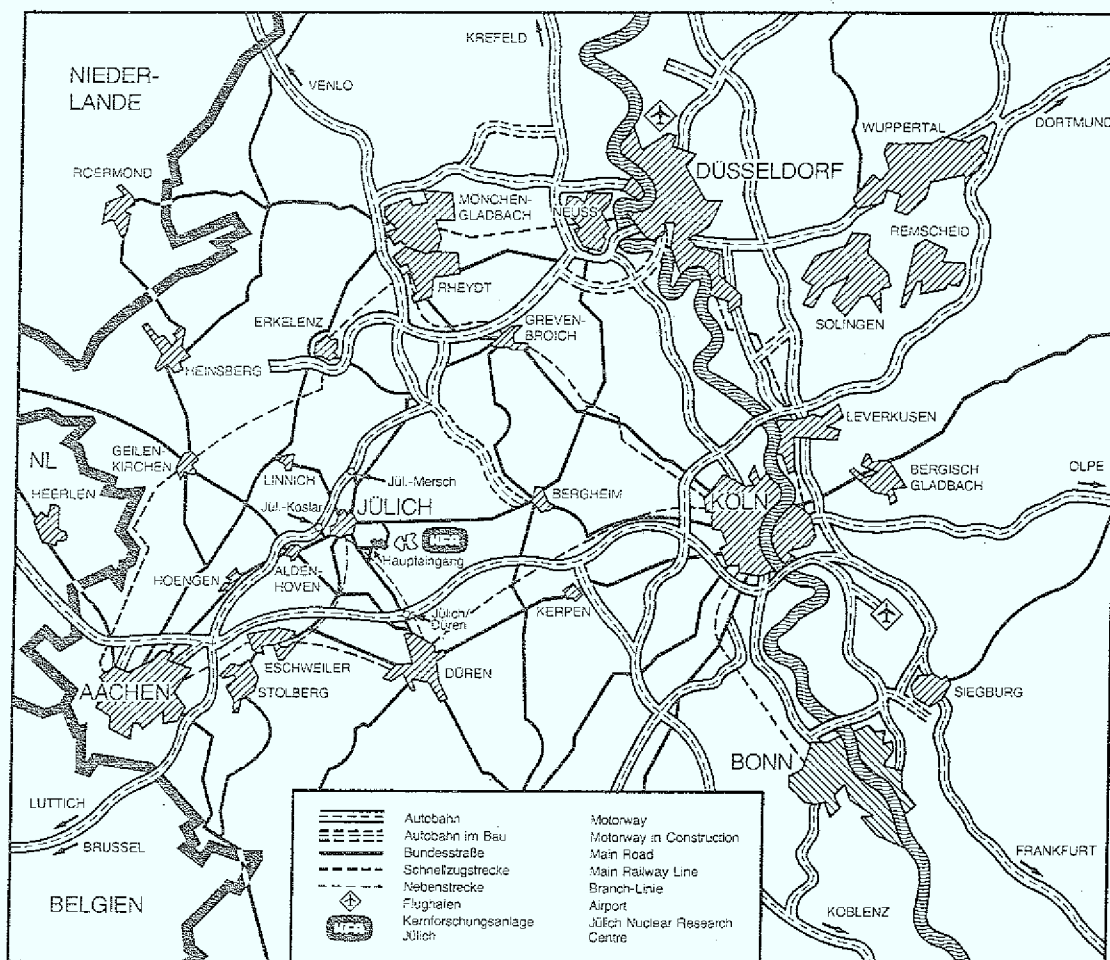
1944

1944-1945 1946-1947 1948-1949 1950-1951 1952-1953 1954-1955 1956-1957 1958-1959 1960-1961 1962-1963 1964-1965 1966-1967 1968-1969 1970-1971 1972-1973 1974-1975 1976-1977 1978-1979 1980-1981 1982-1983 1984-1985 1986-1987 1988-1989 1990-1991 1992-1993 1994-1995 1996-1997 1998-1999 2000-2001 2002-2003 2004-2005 2006-2007 2008-2009 2010-2011 2012-2013 2014-2015 2016-2017 2018-2019 2020-2021 2022-2023 2024-2025

1944-1945 1946-1947 1948-1949 1950-1951 1952-1953 1954-1955 1956-1957 1958-1959 1960-1961 1962-1963 1964-1965 1966-1967 1968-1969 1970-1971 1972-1973 1974-1975 1976-1977 1978-1979 1980-1981 1982-1983 1984-1985 1986-1987 1988-1989 1990-1991 1992-1993 1994-1995 1996-1997 1998-1999 2000-2001 2002-2003 2004-2005 2006-2007 2008-2009 2010-2011 2012-2013 2014-2015 2016-2017 2018-2019 2020-2021 2022-2023 2024-2025

1944-1945 1946-1947 1948-1949 1950-1951 1952-1953 1954-1955 1956-1957 1958-1959 1960-1961 1962-1963 1964-1965 1966-1967 1968-1969 1970-1971 1972-1973 1974-1975 1976-1977 1978-1979 1980-1981 1982-1983 1984-1985 1986-1987 1988-1989 1990-1991 1992-1993 1994-1995 1996-1997 1998-1999 2000-2001 2002-2003 2004-2005 2006-2007 2008-2009 2010-2011 2012-2013 2014-2015 2016-2017 2018-2019 2020-2021 2022-2023 2024-2025

1944-1945 1946-1947 1948-1949 1950-1951 1952-1953 1954-1955 1956-1957 1958-1959 1960-1961 1962-1963 1964-1965 1966-1967 1968-1969 1970-1971 1972-1973 1974-1975 1976-1977 1978-1979 1980-1981 1982-1983 1984-1985 1986-1987 1988-1989 1990-1991 1992-1993 1994-1995 1996-1997 1998-1999 2000-2001 2002-2003 2004-2005 2006-2007 2008-2009 2010-2011 2012-2013 2014-2015 2016-2017 2018-2019 2020-2021 2022-2023 2024-2025



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2119
 Institut für Chemie 1: Nuklearchemie Jülich-2119

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



THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
530 N. Dearborn St., Chicago, Ill. 60610-5080
Tel: (773) 707-7000 Fax: (773) 707-7001
www.uchicago.edu

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
530 N. Dearborn St., Chicago, Ill. 60610-5080
Tel: (773) 707-7000 Fax: (773) 707-7001
www.uchicago.edu

Heiße Reaktionen in den Systemen
 $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(\text{l})$ und $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

von

Günter Schmitz
Bruno Nebeling
Kurt Rössler

4

Die Autoren möchten den Betriebsgruppen des Zyklotrons JULIC im IKP und des Kompaktzyklotrons CV28 im IFF der KFA für die Durchführung der Protonenbestrahlungen danken.

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt$$

for $x \in \mathbb{R}$. It is shown that $f(x)$ is an odd function and that $f(x) \in (-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ for all $x \in \mathbb{R}$. Moreover, it is proved that $f(x)$ is strictly increasing and concave down on $(0, \infty)$ and strictly decreasing and concave up on $(-\infty, 0)$. Finally, it is shown that $f(x)$ is a bijection from $\mathbb{R}$ to $(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$.

Summary

The chemical reactions of hot ^{11}C with liquid water and a water ammonia mixture of mass ratio 3:1 and of ^{13}N with water vapour were studied at $T=295\text{ K}$. ^{11}C was generated by the nuclear processes $^{16}\text{O}(p,\alpha p n)^{11}\text{C}$ and $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$. ^{13}N was produced via the $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ nuclear reaction. The activations were carried out in the cyclotron JULIC of the Institut für Kernphysik und in the compact cyclotron CV 28 of the Institut für Festkörperforschung of the KFA. The proton radiation dose was varied from $D^* = 2.8 \cdot 10^{-3}$ to 0.28 eV per target molecule for the system $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(l)$, from $D^* = 2.2$ to 32 eV for the system $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(l)$ and from $D^* = 0.13$ to 6.2 eV for the system $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(g)$, in order to follow radiolytic changes of the reaction products. The analysis of the ^{11}C - and ^{13}N -recoil products was done by radiogaschromatography on Porapak-Q and Porapak-T columns.

Products of the system $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(l)$ were $^{11}\text{CO}_2$ (98-100 % radiochemical yield) and ^{11}CO (max. 1.5 %). The plot of these yields versus radiation dose fits well with that of the results obtained earlier by Stenström for lower doses ranging from $D^* = 10^{-6}$ to $4 \cdot 10^{-3}\text{ eV}$. At medium and high doses the reactive OH and O_2H radicals are responsible for the oxidation of all carbon compounds to CO_2 .

For the system $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(l)$ six products ($^{11}\text{CO}_2$, ^{11}CO , H^{11}COOH , $^{11}\text{CH}_2\text{O}$, $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ and $^{11}\text{CH}_4$) were observed at radiation doses up to $D^* = 32\text{ eV}$. In pure water, the last four of the products are only stable at $D^* \leq 10^{-4}\text{ eV}$. NH_3 acts as a donor of H-radicals which neutralize the OH radicals and, thus, protect the products from oxidation to $^{11}\text{CO}_2$.

In the system $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(g)$ five products were detected: $^{13}\text{NO}_2$, ^{13}NO , ^{13}NN , ^{13}NNO and some $^{13}\text{NH}_3$. The formation of ^{13}NN and ^{13}NNO is due to N_2 trace impurities in the water vapour. ^{13}NO is the main product at lowest doses with radiochemical yields exceeding 45 %. With increasing radiolysis ^{13}NO is changed to $^{13}\text{NO}_2$. At higher doses ^{13}NN becomes the main product.

These experiments close a gap in the hitherto available data on chemical effects of ^{11}C and ^{13}N nuclear recoil in H_2O . They enable a comparison of the reactions in the three aggregate states of H_2O . It can be demonstrated, that the product spectrum depends on concentration and mobility of the most important radicals H and OH (O_2H). The true hot, "primary" products observed at lowest doses in the gas phase are the simplest oxygen compounds, ^{11}CO and ^{13}NO . They are probably formed by a direct attack on the water molecule followed by elimination of two H . These reactions are of interest for chemical interactions of the solar wind with the H_2O vapour containing coma of comets. In the liquid and in particular in the solid state, the primary product spectrum consists of a multitude of carbon and nitrogen compounds of all oxidation states. The high variability of product formation is of interest for the abiotic build-up of organic compounds by hot collision reactions in extraterrestrial matter.

The system $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(\text{l})$ seems to bear some importance for the production of labelled precursors for the synthesis of radiopharmaceuticals. The interesting products $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ and $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ are still formed under intensive irradiation which is necessary for the production of high radioactivities for nuclear medical application. For the solid system $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ it follows from the comparison of effects in different aggregation states of H_2O , that it may tolerate even higher doses than the liquid system.

INHALTSVERZEICHNIS	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	5
2.1. Zerfallseigenschaften und nuklearmedizinische Anwendungen von ^{11}C und ^{13}N	5
2.2. Herstellung der Nuklide ^{11}C und ^{13}N und ihre Rückstoßenergien	7
2.3. Energieverlust der Rückstoßkerne ^{11}C und ^{13}N	13
2.4. Reaktionen von heißen ^{11}C - und ^{13}N -Atomen in der Gasphase und in der flüssigen Phase und Radio-lyseeigenschaften des H_2O	15
3. EXPERIMENTELLES	17
3.1. Materialien	17
3.2. Konstruktion der Targets	17
3.3. Bestrahlungsbedingungen	19
3.4. Beschreibung der verwendeten Zyklotrons	20
3.5. Dosisberechnung	22
3.6. Aktivitätsbilanz	23
3.7. Füllen der Targets und Aufarbeitung der Proben	24
3.8. Radiogaschromatographische Untersuchungen	28
3.9. Wand- und Störaktivitäten	31
4. ERGEBNISSE	32
4.1. Dosisabhängigkeit der ^{11}C -Produktausbeuten in H_2O bei 295 K	32
4.2. Dosisabhängigkeit der ^{13}N -Produktausbeuten in Wasserdampf	35
4.3. Produktspektrum im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(\text{l})$ bei 295 K	39

	Seite
5. DISKUSSION	43
5.1. Produkte und Reaktionsmechanismen bei der Reaktion von ^{11}C mit flüssigem Wasser	43
5.2. Produkte und Reaktionsmechanismen bei der Reaktion von ^{13}N mit Wasserdampf	46
5.3. Der Einfluß von NH_3 auf das Produktspektrum von ^{11}C in H_2O (295 K)	51
5.4. Vergleich der Effekte des ^{11}C -Rückstoßes in bezug auf die drei Aggregatzustände des Wassers	53
5.5. Vergleich der ^{13}N -Produktausbeuten in bezug auf die drei Aggregatzustände des Wassers	59
6. ABSCHLIESSENDE OBERBLICK	64
7. LITERATURVERZEICHNIS	66

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Bei Kernreaktionen erhalten die gebildeten Atome einen mehr oder weniger großen Anteil der Reaktionsenergie, die der sogenannte Zwischenkern abgibt, als Rückstoßenergie. Diese kinetischen Energien bewegen sich je nach Kernprozeß zwischen einigen eV und einigen 10 MeV.

In diesem Zusammenhang spricht man auch von "heißen Atomen". Durch Zusammenstöße mit Atomen und Molekülen und durch Anregung, Ionisierung und Fragmentierung von Molekülen verliert das heiße Atom seine kinetische Energie. Bei Energien unterhalb einiger 10 eV reagiert das Rückstoßatom chemisch mit Atomen oder Molekülen der Umgebung. Aufgrund der kinetischen Energie und der eventuell auch vorhandenen elektronischen Anregungsenergie sind die heißen Atome zu einer Reihe von zum Teil nichtklassischen Reaktionen befähigt, die Vorgänge mit hohen Aktivierungsenergien, endoenergetische Prozesse und Atom-Molekülwechselwirkungen einschließen. Die Erzeugung dieser energetisch ausgezeichneten Atome und die Untersuchung der chemischen Produkte sind das Arbeitsgebiet der "Chemie heißer Atome" (Hot Atom Chemistry) [1]. Mehrere Methoden stehen hierfür zur Verfügung [2]:

- 1) Die Ionenimplantation in Festkörper verbunden mit dem Nachweis der Produkte insbesondere durch optische Spektroskopie,
- 2) Zerstäubung von Produktmolekülen (chemisches Sputtern) von Oberflächen durch Ionenimplantation in Verbindung mit der massenspektrometrischen Analyse,
- 3) Rückstoß nach Kernprozessen in situ (in einer Phase) oder Kernrückstoßimplantation zwischen verschiedenen Phasen zusammen mit radiochromatographischen Techniken, wie etwa Radio-HPLC, -GC und -TLC,
- 4) Atom- oder Molekularstrahlverfahren und Produktidentifizierung mit dem Massenspektrometer,
- 5) Photodissoziation in Verbindung mit massenspektrometrischer oder optisch spektroskopischer Analyse (Blitzlichtspektroskopie).

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Chemie heißer Atome ist die Herstellung von radioaktiven Nukliden in Form von Verbindungen, die als Vorläufer für die Synthese radioaktiv markierter Substanzen zu Untersuchungen in den Lebenswissenschaften dienen, z.B. zur Aufklärung von Transportvorgängen in der Biologie oder zu Messungen im Rahmen der Pharmakokinetik. Eine interessante Anwendung finden radiomarkierte Verbindungen in der medizinischen Diagnostik (siehe Abschnitt 2.1.).

Eine bisher viel zu geringe Beachtung finden die Reaktionen heißer Atome bei der Klärung der Entstehung kleiner organischer Moleküle im Kosmos, die in diffusen interstellaren Wolken (Teilchendichte 10^{-1} cm^{-3}) und interstellaren Dunkelwolken (Teilchendichte $10-10^5 \text{ cm}^{-3}$) anzutreffen sind. Für die Bildung werden zur Zeit hauptsächlich Gasphasenreaktionen (Reaktionen zwischen Ionen und Neutralteilchen) und katalytische Umsetzungen auf Staubkörnern diskutiert [3-6]. Ein ergänzender Reaktionstyp hierzu wäre die Wechselwirkung von heißen Atomen und Ionen, deren Energien im Bereich von einigen eV bis einigen 10 eV liegen, mit interstellaren Gasmolekülen. Weitere Reaktionspartner sind die Eisschichten auf interstellarem und interplanetarem Staub, die Oberflächen und Gaswolken der Kometen sowie der Oberflächen von kalten Planetenmonden. Heiße Atome sind an vielen Stellen im Kosmos anzutreffen, z.B. im Sonnenwind, in der kosmischen Strahlung, in Strahlungsgürteln von Planeten, sowie beim Zusammenstoß interstellarer Gas- und Staubwolken [2,7,8]. Zur Erforschung dieser Reaktionen können ältere Untersuchungen auf dem Gebiet der heißen Chemie in einfachen anorganischen und organischen Systemen herangezogen werden, wie z.B. die Reaktionen von ^{11}C mit gasförmigem NH_3 [9] oder CH_4 [10]. In neuester Zeit wurden zahlreiche Arbeiten zum Kernrückstoß und der Ionenimplantation biogener Elemente (C, N, O) in einfachen Grundsubstanzen (H_2O , NH_3 , CH_4 , SiO_2) veröffentlicht, die eine ungewöhnliche Vielfalt von chemischen Produkten bis hin zu Vorläufern von Biomolekülen ergaben [2,8,11]. Im Rahmen dieser Thematik liegen auch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit.

Es sollen die drei Systeme $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{l})^{1)}$, $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(\text{l})^{1)}$ und $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{g})^{1)}$ ergänzend zu den oben zitierten Arbeiten untersucht werden. Das Ziel dieser Untersuchungen ist, die chemischen Produkte des Kernrückstoßes nachzuweisen und die Dosisabhängigkeit ihrer Ausbeuten über einen möglichst weiten Bereich zu bestimmen. Weiter sollen die Reaktionsmechanismen, die zur Produktbildung führen, aufgeklärt werden. Um Aussagen über Primärprodukte machen zu können, müssen Bestrahlungen mit möglichst geringer Dosis durchgeführt werden, damit die Bildung von Radiolyseprodukten weitgehend ausgeschlossen werden kann. Das System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ wurde schon in einer früheren Arbeit von Stenström [12] in einem Dosisbereich von $D^{*2)} = 3 \cdot 10^{-6} - 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ untersucht. In dieser Arbeit soll das dem höheren Dosisbereich entsprechende Produktspektrum erforscht werden. Ein anschließender Vergleich der Ergebnisse beider Arbeiten soll zeigen, ob und wie weit sich die Produkt-Ausbeutekurven der verschiedenen Dosisbereiche ergänzen. Weiter soll im Hinblick auf Arbeiten über ^{11}C in Wasserdampf und in festem H_2O von Rössler und Nebeling [13,14], die in einem ähnlichen Dosisbereich durchgeführt wurden, ein vollständiger Vergleich aller drei Phasen möglich gemacht werden. Als eine weiterführende Ergänzung zum System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ kann die Untersuchung des Systems $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(\text{l})$ angesehen werden. Dabei soll bestimmt werden, wie sich der Zusatz von NH_3 auf das Produktspektrum des Kohlenstoffes in Wasser auswirkt und in welchem Maße reduzierte Produkte gebildet werden. Tilbury und Dahl [15], Chasko [16], sowie Rössler und Schurwanz [17] haben in früheren Arbeiten schon die Reaktionen des heißen Stickstoff 13 in Wasser bzw. in festem H_2O untersucht. Nach Ermittlung des Produktspektrums von ^{13}N in Wasserdampf soll ebenfalls ein Vergleich der Reaktionsprodukte in allen drei Phasen durchgeführt werden. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist die Klärung der Frage, ob die verwendeten Targets eine Bedeutung im Hinblick auf die Herstellung von ^{11}C - und ^{13}N -Vorläufern für Markierungen haben könnten.

1) g = gasförmige, l = flüssige Phase

2) D^* = absorbierte Energie pro Targetmolekül (vgl. Kap. 3.5.)

Die Herstellung von Kohlenstoff 11 für die Untersuchung des Systems $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ soll über die Kernreaktion $^{16}\text{O}(\text{p},\alpha\text{p})^{11}\text{C}$ mit 45-MeV-Protonen am Zyklotron JULIC des Instituts für Kernphysik der KFA Jülich erfolgen. Zur Produktion von Kohlenstoff 11 und Stickstoff 13 für die Untersuchungen der Systeme $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(\text{l})$ und $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ sollen die Kernreaktionen $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{11}\text{C}$ mit 8-MeV-Protonen und $^{16}\text{O}(\text{p},\alpha)^{13}\text{N}$ mit 18-MeV-Protonen vom Kompaktzyklotron CV 28 im Institut für Festkörperforschung der KFA-Jülich eingesetzt werden. Die für die Bestrahlungen benötigten Targets müssen entwickelt und eine für die Aufarbeitung der Bestrahlungsproben benötigte Glasapparatur aufgebaut werden. Für die Trennung und den Nachweis der Rückstoßprodukte soll die Radiogaschromatographie angewendet werden, wobei die apparativen und experimentellen Gegebenheiten dem jeweiligen Trennproblem angepaßt werden müssen.

2. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN

2.1. Zerfallseigenschaften und nuklearmedizinische Anwendungen von ^{11}C und ^{13}N

Kohlenstoff 11 und Stickstoff 13 sind reine Positronenstrahler. Bei der Umwandlung sendet der radioaktive Atomkern ein positiv geladenes Teilchen mit der Masse eines Elektrons aus. Dabei wird die Kernladungszahl um eine Einheit erniedrigt; die Massenzahl bleibt unverändert. Die Energie der Positronen zeichnet sich durch ein kontinuierliches Spektrum aus. Dieses Energiespektrum resultiert aus der gleichzeitigen Aussendung eines Neutrinos. Die Energiewerte des Positrons bzw. des Neutrinos liegen im Bereich von 0 bis $E(\text{max})$. Für den Fall des direkten Übergangs zum Grundzustand des Folgenuklids ist die Summe der Energien des Positrons und des Neutrinos gleich der Zerfallsenergie Q . Die Zerfallsenergie berechnet sich nach [18] aus der Massendifferenz der vor und nach dem Zerfall vorliegenden Teilchen; dabei kann das fast massenlose Neutrino vernachlässigt werden.

$$(1) \quad Q = -\Delta m \cdot c^2 = \Delta M_r \cdot 931,5 \text{ MeV}$$

$$(2) \quad Q = [M_r(A) - M_r(B) - 2 M_r(e^-)] \cdot 931,5 \text{ MeV}$$

$$A = {}^{11}\text{C} \text{ bzw. } {}^{13}\text{N}$$

$$B = {}^{11}\text{B} \text{ bzw. } {}^{13}\text{C}$$

$$M_r = \text{relative Teilchenmasse}$$

Die bei dem ^{11}C - und ^{13}N -Zerfall freiwerdenden maximalen Energien betragen 0,95 MeV bzw. 1,196 MeV. Nach dem Impulserhaltungssatz teilen sich die Energien auf die beiden Leptonen und den Rückstoßkern auf. Wegen des umgekehrt proportionalen Verhaltens der Energien zu den Massen sind die Rückstoßenergien des ^{11}B bzw. ^{13}C vernachlässigbar.

Die Energie des Positrons wird in der Hauptsache durch unelastische Stöße mit den Hüllenelektronen des durchstrahlten Materials abgegeben. Anschließend tritt es mit seinem Antiteilchen in Wechselwirkung und zerstrahlt dabei in zwei γ -Quanten mit einer Energie von 511 keV, die unter einem Winkel von 180° ausgesendet

werden. Diese 511 keV-Vernichtungsquanten werden in der Regel mit einem Szintillationsdetektor nachgewiesen.

Neben den beiden stabilen Isotopen des Kohlenstoffs ^{12}C und ^{13}C sind bisher 6 radioaktive Isotope erzeugt worden. ^{11}C wurde bereits 1935 von Yost et al. [19] über die Kernreaktion $^{10}\text{B}(\text{d},\text{n})^{11}\text{C}$ erzeugt. Mit einer Halbwertszeit von 20,3 Minuten zerfällt es fast ausschließlich (> 99 %) zum stabilen ^{11}B .

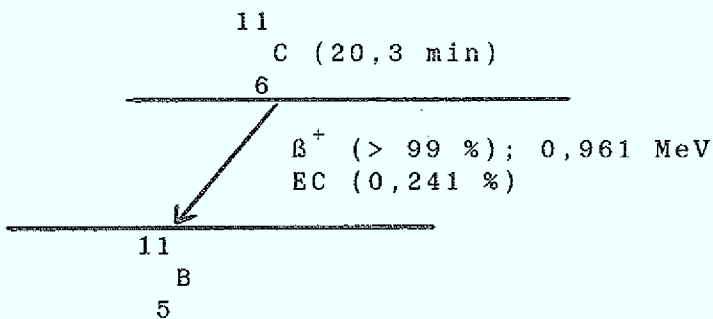


Abb. 1: Zerfallsschema des ^{11}C

Die radioaktiven Isotope des Stickstoffs haben sehr kurze Halbwertszeiten. Stickstoff 13 ist mit einer Halbwertszeit von 9,96 Minuten das längstlebige radioaktive Isotop. Die Bedeutung des ^{13}N für die Elementsynthese und den Energiehaushalt des Kosmos wurde 1939 von Bethe und Weizsäcker erkannt [20]. Bei der Fusion von Protonen zum Heliumkern in heißen Sternen und zum Teil auch auf der Sonne ist ^{13}N ein Glied des exothermen C-N-Zyklus und durch seinen Zerfall auch für die Neutrino-Emission aus dem Weltraum verantwortlich [21]. ^{13}N zerfällt direkt in das stabile ^{13}C .

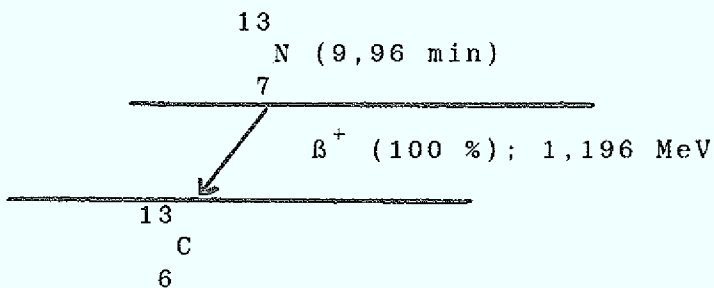


Abb. 2: Zerfallsschema des ^{13}N

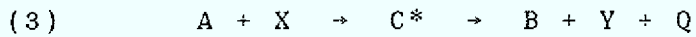
Im Gegensatz zu dem klassischen Radiokohlenstoff-Isotop ^{14}C , das sich für die Untersuchung langsamer Transportvorgänge in den Le-

benswissenschaften gut eignet, finden ^{11}C und ^{13}N in der Nuklearmedizin für das Studium dynamisch schnell ablaufender Prozesse ein interessantes Anwendungsgebiet. Als reine Positronenstrahler sind ^{11}C und ^{13}N für medizinische Untersuchungen besonders geeignet, da eine körperexterne Messung der Vernichtungsstrahlung vorgenommen werden kann. Dabei werden die in einem Winkel von 180° emittierten Quanten mit entsprechend angeordneten Szintillationsdetektoren registriert. Dadurch wird ein ortsabhängiger Nachweis der Strahlung möglich. Hiervon macht man bei der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) Gebrauch. Dabei werden mit Hilfe der Koinzidenztechnik Schichtaufnahmen von Organen gemacht, die die Beobachtung schneller dynamischer Stoffwechselvorgänge, z.B. im Herzmuskel und Gehirn ermöglichen [22]. Mit der PET-Technik werden auch Lungenuntersuchungen durchgeführt, die Aufschlüsse über das Luftvolumen, den Blutdurchfluß und die Luftverteilung geben. Bei diesen Untersuchungen wird das Radiopharmakon ^{13}N (das inzwischen ^{133}Xe abgelöst hat) verwendet [23]. Der Nachteil bei der Anwendung von kurzlebigen radioaktiven Nukliden ist die Forderung einer raschen Applikation der Radioaktivität. Voraussetzung dafür ist eine schnelle Synthese der Verbindung. Das Ziel der Nuklidproduktion ist es daher, eine chemische Form zu erzeugen, die als sogenannter "Synthesevorläufer" (synthesis precursor) die Herstellung komplizierter Pharmaka erleichtert. In einigen Fällen kann die im Target vorliegende chemische Form nach Abtrennung und Reinigung direkt appliziert werden.

2.2. Herstellung der Nuklide ^{11}C und ^{13}N und ihre Rückstoßenergien

Positronenemittierende Nuklide treten weder in den radioaktiven Zerfallsreihen noch in den Produkten der Kernspaltung auf. Sie werden in Beschleunigern durch Bestrahlung mit Protonen, Deuteronen, α -Teilchen oder energiereichen γ -Quanten erzeugt. Bei diesen künstlichen Kernreaktionen handelt es sich (in den meisten Fällen)

um binukleare Kernreaktionen vom Typ:



A = Targetkern

B = Produktkern

X = Projektil

Y = emittiertes Teilchen

C* = instabiler Zwischen-
kern (compound nucleus)

Q = Reaktionsenergie

Die Energie Q einer Kernreaktion läßt sich aus der Massendifferenz nach [18] berechnen

$$(4) \quad Q = (M_A + M_X - M_B - M_Y) \cdot 931,5 \text{ MeV}$$

Bei endoenergetischen Reaktionen (negativer Q-Wert) muß Anregungsenergie zugeführt werden. Geht man davon aus, daß das Targetatom keine kinetische Energie besitzt, so muß die erforderliche Energie von dem Projektil mitgebracht werden. Aufgrund des Impulserhaltungssatzes steht nicht die gesamte Energie des Geschoßteilchens zur Verfügung. Einen Teil erhält der Zwischenkern C als kinetische Energie. Daher muß die Energie des Projektils größer sein als die Auslöseenergie für die Kernreaktion. Diese Mindestenergie, die für die Kernumwandlung erforderlich ist, nennt man Schwellenenergie. Sie läßt sich mit Gleichung (5) berechnen. Hier ist ein zentraler Stoß angenommen. Beim nicht zentralen Stoß erhöht sich die für das Projektil zur Überwindung der Schwelle notwendige Energie.

$$(5) \quad E_X(s) = -Q \left(1 + \frac{M_X}{M_A} \right)$$

$E_X(s)$ = Schwellenenergie

M_X = rel. Atommasse des
Projektils

Q = Reaktionsenergie

M_A = rel. Atommasse des
Targetnuklids

Eine weitere Voraussetzung für das Eintreten von Kernreaktionen mit geladenen Teilchen ist die Überwindung der Coulombschen Abstoßungskraft. Diese Abstoßung nimmt mit abnehmender Entfernung

zu, bis das geladene Teilchen in die Reichweite der Kernkräfte gelangt. Um diese Potentialschwelle zu überwinden, muß das positive Teilchen als Mindestenergie die des Coulombpotentials E_C besitzen:

$$6) \quad E_C = \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_X \cdot e^2}{r_A + r_X}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \\ r_0 &= 1,4 \cdot 10^{-15} \text{ m} \\ r &= r_0 \cdot A^{1/3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e &= 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ Z &= \text{Ladungszahl} \\ A &= \text{Massenzahl} \end{aligned}$$

Ist die kinetische Energie des Geschoßteilchens kleiner als E_C , besteht noch eine endliche Wahrscheinlichkeit für den sogenannten "Tunneleffekt", d.h. für die Durchdringung des Coulombschen Potentialwalles. Dabei nimmt die Wahrscheinlichkeit für diesen Weg mit der Energieabnahme des Geschoßteilchens stark ab.

Für die Durchführung einer Kernreaktion ist es erforderlich, deren Anregungsfunktion zu kennen. Die Anregungsfunktion beschreibt die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes σ von der Energie des Geschoßteilchens. Die Abbildungen 3, 4 und 5 zeigen die Anregungsfunktionen für die in dieser Arbeit angewendeten Kernreaktionen. In Tabelle 1 sind die Wirkungsquerschnitte σ für die Kernreaktion $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ nach einer neueren Arbeit von Bida et al. [24] aufgeführt. Sie bestätigen damit teilweise die ausgeprägte Feinstruktur der in Abbildung 3 wiedergegebenen Anregungsfunktion.

Die Kernreaktion zur Herstellung von ^{11}C aus Sauerstoff kann als Art Hochenergie-Spallations-Reaktion angesehen werden. Sie kann ablaufen

- über einen mittelergetischen Weg: $^{16}_{8}\text{O} + p \rightarrow ^{11}_{6}\text{C} + ^{4}_{2}\text{He} + p + n$
- über einen hochenergetischen Weg: $^{16}_{8}\text{O} + p \rightarrow ^{11}_{6}\text{C} + 3p + 3n$

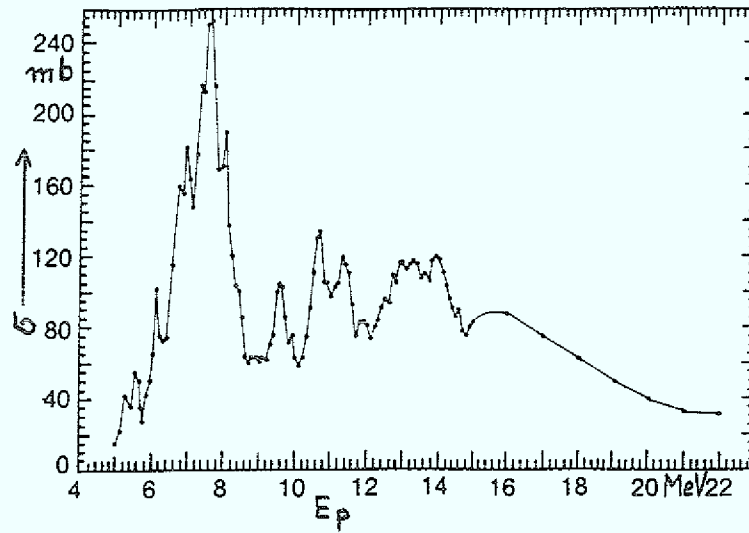


Abb. 3: Anregungsfunktion der Kernreaktion $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$, nach [25]

Tabelle 1: Wirkungsquerschnitte σ für die $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion [24]

E_p MeV	σ mb
5,08	19
6,72	122
6,89	146
8,06	106
8,14	122
8,19	113
9,26	61
9,37	54
9,4	99
10,3	67
10,6	77
11,3	106
11,6	64
12,1	126
12,6	71
13,6	114

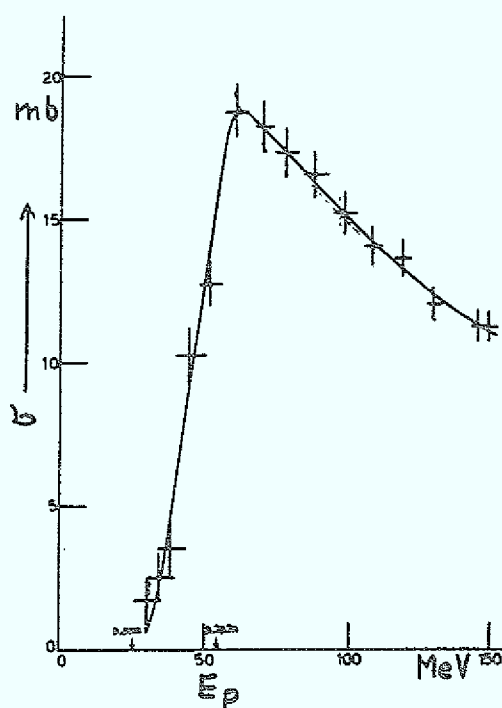


Abb. 4: Anregungsfunktion der Kernreaktion $^{16}\text{O}(p, 3p, 3n)^{11}\text{C}$, nach [26]

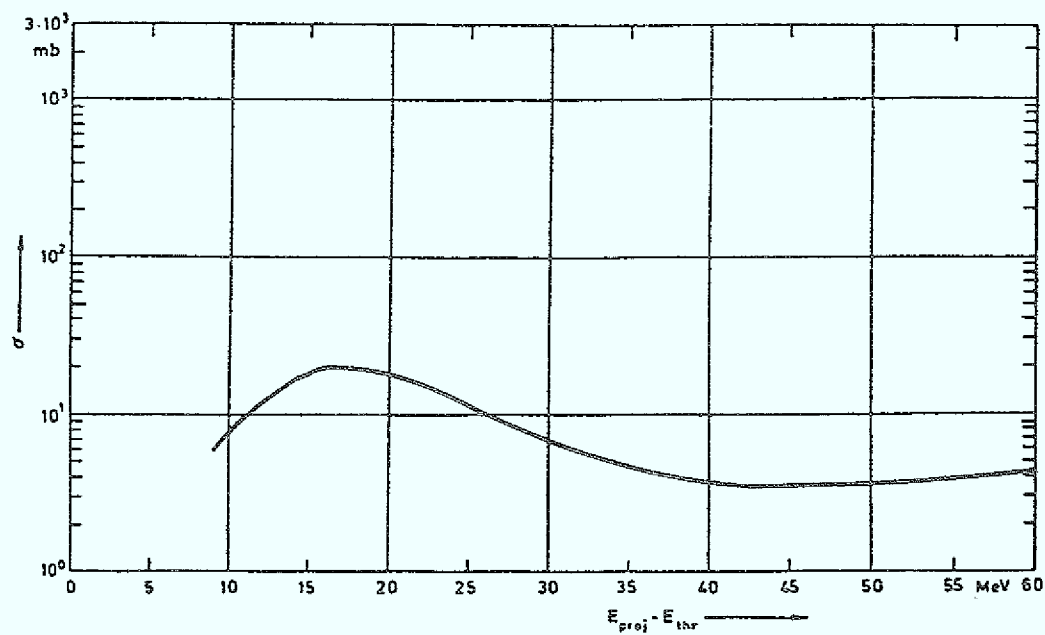


Abb. 5: Anregungsfunktion der Kernreaktion $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$, nach [27], dabei ist die Schwellenenergie schon subtrahiert

Für diese Arbeit wurde die Kernreaktion des mittelergetischen Teilbereiches ($E_p \approx 45$ MeV) verwendet. Die Kernreaktionen $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$ und $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ treten mit niederenergetischen Protonen ein. Weitere Kernreaktionen zur Herstellung von ^{11}C und ^{13}N sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Kernreaktionen zur Darstellung von ^{11}C und ^{13}N ,
nach [1, 25, 26-29]

Reaktion	Schwellen- energie MeV	Maximaler Wirkungsquer- schnitt mb	Teilchenenergie bei max. Wirkungsquer- schnitt MeV
$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$	3,13	290	~ 7,5
$^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$	0	200	3 - 5,4
$^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$	3,02	360	8,7 - 10
$^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$	18,7	-	-
$^{12}\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$	20,2	17,6	-
$^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$	0	340	~ 8,5
$^{12}\text{C}(p, pn)^{11}\text{C}$	18	100	45
$^{16}\text{O}(p, \alpha pn)^{11}\text{C}$	27,5	~ 15	53
$^{16}\text{O}(p, 3p3n)^{11}\text{C}$	55	~ 18	70
$^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$	5,5	19	17,5
$^{11}\text{B}(^3\text{He}, n)^{13}\text{N}$	-	5	9,0
$^{12}\text{C}(^3\text{He}, pn)^{13}\text{N}$	7,2	128	7,6
$^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$	0,3	150 (110)	4,7
$^{13}\text{C}(p, n)^{13}\text{N}$	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

Bei einfachen Kernreaktionen wie $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ und $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ läßt sich die mittlere Rückstoßenergie des Produktkerns aus einer von Libby [30] aufgestellten Gleichung (7) näherungsweise berechnen. Dieser Ansatz ist von Marion und Young später modifiziert worden [30].

$$(7) \quad \bar{E}_R = E_X \left[\frac{M_B \cdot M_X}{(M_B + M_Y)^2} + \frac{M_Y (M_Y + M_B - M_X)}{(M_B + M_Y)^2} \left(1 + \frac{Q}{E_X} \cdot \frac{M_B + M_Y}{M_Y + M_B - M_X} \right) \right]$$

$\bar{E}_R$ = mittlere Rückstoßenergie des Produktkerns

E_X = kinetische Energie des Projektils

M_Y = Nuklidmasse des ausgesandten Teilchens

Zusammenfassend sind die wichtigsten energetischen Daten der in dieser Arbeit benutzten Kernreaktionen in Tabelle 3 aufgeführt. Für die Kernreaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha p n)^{11}\text{C}$ läßt sich die Rückstoßenergie nicht mit der von Libby angegebenen Gleichung berechnen.

Tabelle 3: Energiedaten der angewandten Kernreaktionen
(Werte jeweils in MeV)

	Q	E_p	$E_X(s)$	E_C	E_R
$^{16}\text{O}(p,\alpha p n)^{11}\text{C}$	-25,88	45	-27,51	2,33	-
$^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$	- 2,92	7,5	- 3,13	2,05	1,76
$^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$	- 5,22	17,5	- 5,55	2,33	2,98

2.3. Energieverlust der Rückstoßkerne ^{11}C und ^{13}N

Die mittlere Energie der entstandenen Rückstoßatome ^{11}C und ^{13}N liegt im MeV-Bereich. Sie ist um ein Vielfaches größer als die Energie einer chemischen Bindung, so daß das Rückstoßatom aus seiner alten chemischen Bindung, bzw. im Festkörper von seinem Gitterplatz, in die Umgebung geschossen wird. Bis zur Wiederaufnahme

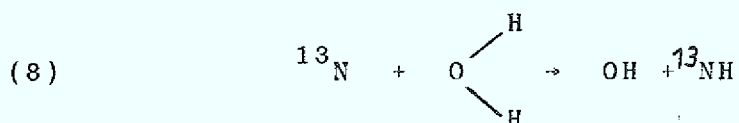
einer chemischen Bindung muß das Rückstoßatom den größten Teil seiner Energie verlieren. Dies geschieht durch eine Reihe von physikalischen Wechselwirkungen mit der umgebenden Materie. Dabei verhalten sich Kohlenstoffatome und Stickstoffatome mit kinetischen Energien im MeV-Bereich wie andere hochenergetische ionisierende Teilchen. Im Vergleich hierzu besitzen sie allerdings wegen ihrer wesentlich größeren Masse einen entsprechend höheren LET-Wert (linear energy transfer). Zunächst erfolgt die Energieübertragung der Rückstoßatome durch unelastische Stöße mit den Hüllenelektronen der umgebenden Atome. Ein Rückstoßatom mit der Geschwindigkeit v verliert dabei alle Hüllenelektronen, deren Bohrsche Umlaufgeschwindigkeit $< v$ ist. Mit abnehmender Geschwindigkeit des Rückstoßatoms erhöht sich die Stoßzahl, und Stöße mit Elektronenaustausch werden häufiger. Messungen von Jones und Koski [32] über den Ladungszustand von ^{13}N -Rückstoßionen ergaben Werte von +2 bis +5. Dabei schwankt die Ladungsverteilung in Abhängigkeit von der Energie der die Kernreaktion auslösenden Teilchen (in diesem Fall: Deuteronen). Im Bereich von etwa 10 keV sind Wechselwirkungen mit den Atomkernen der Materie maßgebend für den Energieverlust (Coulomb- oder Rutherford-Streuung). Unterhalb von 6 keV erfolgen elastische Stöße mit Atomen. Der Energiebereich, in dem Rückstoßatome chemische Wechselwirkungen eingehen können, beginnt bei etwa 100 eV. Aber erst unterhalb 20 eV, wenn ihre Geschwindigkeit klein und damit die Verweilzeit hinreichend lang ist, wird die Bildung einer stabilen chemischen Bindung wahrscheinlich. Die in diesem Energiebereich ablaufenden Reaktionen werden der "Chemie heißer Atome" zugeordnet. Über welchen Ladungszustand das Rückstoßatom bei Wiederaufnahme der chemischen Bindung verfügt, kann mit der aus der adiabatischen Theorie abgeleiteten Resonanzregel abgeschätzt werden [1].

2.4. Reaktionen von heißen ^{11}C - und ^{13}N -Atomen in der Gasphase und in der flüssigen Phase und Radiolyseeigenschaften des H_2O

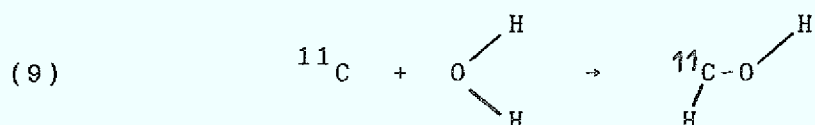
Zur Unterscheidung heißer Reaktionen von thermischen Reaktionen sind von Wolf [33] folgende experimentelle Kriterien aufgestellt worden:

- Die Reaktion muß temperaturunabhängig sein.
- Sie muß phasenunabhängig sein.
- Sie darf durch Zugabe von Radikalfängern und(oder) durch die Gegenwart eines Moderators nicht beeinflusst werden.

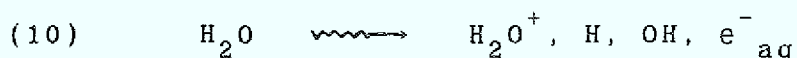
In Anlehnung an diese Kriterien sind mechanistische Modelle für heiße Reaktionen entwickelt worden (Übersicht s. [1,33,34]). Bei den Produkten unterscheidet man nach Art der Entstehung zwischen Primärprodukten und Radiolyseprodukten. Primärprodukte werden gebildet durch direkte Reaktion des heißen Atoms mit den Targetmolekülen. Dabei unterscheidet man grundsätzlich zwischen Abstraktion, Insertion und Addition. Bei der Abstraktion wird ein Atom von dem Rückstoßatom aus seiner Bindung herausgerissen, z.B.:



Bei der Insertion erfolgt ein Einschub des heißen Atoms in eine Bindung, z.B.:



Wichtig bei der Diskussion von Bildungsmechanismen ist die Einbeziehung der Radiolyseeigenschaften der Targetmoleküle. Deshalb soll hier kurz auf die Radiolyse des Wassers eingegangen werden. Darunter versteht man die Erzeugung primärer Radikale und Ionen durch energiereiche ionisierende Teilchen nach folgendem Schema:



Je nach Art der Folgereaktionen dieser Spezies kann sich die Konzentration der oxidierenden Teilchen (z.B. OH- und HO₂-Radikale oder H₂O₂-Moleküle) oder der reduzierenden Teilchen erhöhen. Die Elektronen liegen gebunden an eine Gruppe von Wassermolekülen vor. Die Ausbeute an solvatisierten Elektronen wächst mit steigender Temperatur, während ihre Lebensdauer sinkt [35,36]. Bei Anwesenheit von H₂O₂, das ja auch als Radiolyseprodukt gebildet werden kann, wird die Elektronenausbeute verringert [37]. Um Erkenntnisse über die Primärprodukte zu gewinnen, ist es notwendig, den Radiolyseeinfluß der Targetmoleküle möglichst klein zu halten. Das geschieht bei den Aktivierungsexperimenten mit kleinsten Dosen.

3. EXPERIMENTELLES

3.1. Materialien

Für die Bestrahlungsexperimente wurde vollentsalztes Wasser in einer Quarzapparatur mehrfach destilliert. Um gelöste Gase - insbesondere Sauerstoff und Stickstoff - zu entfernen, wurde das Wasser mit Helium gesättigt und mit Hilfe einer Vakuumapparatur entgast. Dies erfolgte durch wiederholtes Einfrieren und Wiederauftauen unter Vakuum.

Als Test- und Trägersubstanzen für die gaschromatographische Trennung bzw. bei der Aufarbeitung der Bestrahlungsproben wurden eingesetzt: Methanol (99 %), Ameisensäure (98 %), 38 %-ige Formalin-Lösung, Hydroxylammoniumchlorid, 25 %-ige Ammoniak-Lösung (Suprapur) - alle von Merck, Darmstadt. Die verwendeten Gase waren Ammoniak (5.0), Kohlenmonoxid (4.5), Kohlendioxid (3.5), Methan (3.5), Helium (5.9), Stickstoffmonoxid (2.8) - alle von Messer Griesheim, und Distickstoffmonoxid (6.0) von Hoechst. Stickstoffdioxid wurde durch thermische Zersetzung von $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ hergestellt.

3.2. Konstruktion der Targets

Für die Bestrahlungen von reinem Wasser und einer 25 %-igen Ammoniak-Lösung wurde ein Target (s. Abb. 6) aus einem Kupferblock gebaut. Für die Aufnahme der zu bestrahlenden flüssigen Proben wurde eine Vertiefung von 0,5 mm mit einem Durchmesser von 13 mm in das Kupfer eingefräst und elektrolytisch mit einer Goldschicht überzogen. Eine 20 μm dicke Stahlfolie, die mit einem Teflon-Ring gedichtet und mit einem aufschraubbaren Stahlring gehalten wurde, schloß die Targetvertiefung ab. Über Kapillaren, die mit Nadelventilen (Miconn^R) versehen waren, wurde das Target mit der Probenflüssigkeit gefüllt und mit der Aufarbeitungsapparatur (s. Abb. 10) verbunden. Für den Abtransport der Wärmeenergie war eine Kühlwasserzirkulation in der hinteren Targetwand vorgesehen.

Das Target für die Bestrahlung von Wasserdampf wurde aus einem 10 cm langen Nickelrohr hergestellt, das einen Innendurchmesser von 20 mm hatte (siehe Abb. 7). Die Länge garantierte (trotz der ge-

ringen Dichte des Wasserdampfes) die Produktion einer zum Nachweis ausreichenden Aktivität an Stickstoff 13. Gleichzeitig wurde die Aufweitung des Protonenstrahls in Grenzen gehalten. Das Targetrohr war beidseitig mit 20 μm starken Stahlfolien, die mit Überwurfmuttern aufgeschraubt und mit O-Ringen abgedichtet wurden, verschlossen. Ein 8 cm langes Stahlrohr ($\varnothing$ 6 mm) mit Ventil (Nupro^R), das senkrecht am Targetrohr angebracht war, diente zum Anschluß an die Gasfüll- (s. Abb. 11) und Aufarbeitungsapparatur (s. Abb. 12). Hinter der das Target abschließenden Stahlfolie befand sich ein zylindrischer Stahlblock, der zum Abbremsen der das Target durchfliegenden Protonen (als sog. "beam-stop") diente und mit einer Wasserkühlung versehen war. Die Temperatur des Kühlwassers betrug 22°C, um eine eventuelle Kondensation des Wasserdampfes im Target zu vermeiden.

Bei den Bestrahlungen mit den Zyklotrons erfolgte der Anschluß der Targets an den Strahlrohrflansch über einen evakuierbaren Isolatoreinsatz. Zur Herstellung der Verbindungen von Isolator, Target und "beam-stop" dienten Leyboldflansche mit Schnellspannverschlüssen. Bei den Bestrahlungen am Kompaktzyklotron CV 28 war im Strahlrohrflansch ein "Degradier" eingebaut.

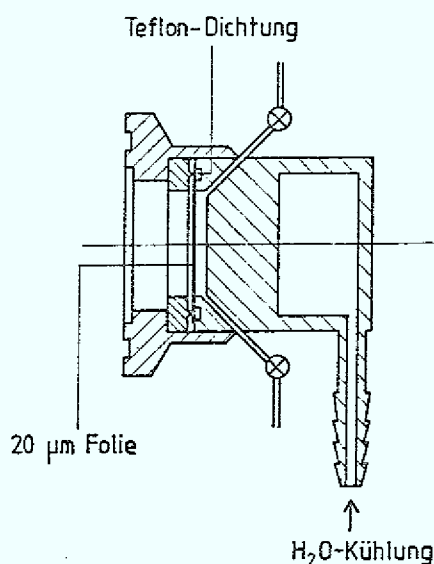


Abb. 6: Target zur Produktion von Kohlenstoff 11 über die Kernreaktion $^{16}\text{O}(p, \alpha p n)^{11}\text{C}$ bzw. $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$

Als Degradier wurden Aluminiumfolien verwendet, durch die die Protonen soweit abgebremst wurden, daß ihre Energie dem Maximum der Anregungsfunktion (siehe Kap. 2.2.) entsprach. Die beim Abbremsen der Protonen anfallende Wärme wurde durch eine im Flansch eingebaute Wasserkühlung abgeführt.

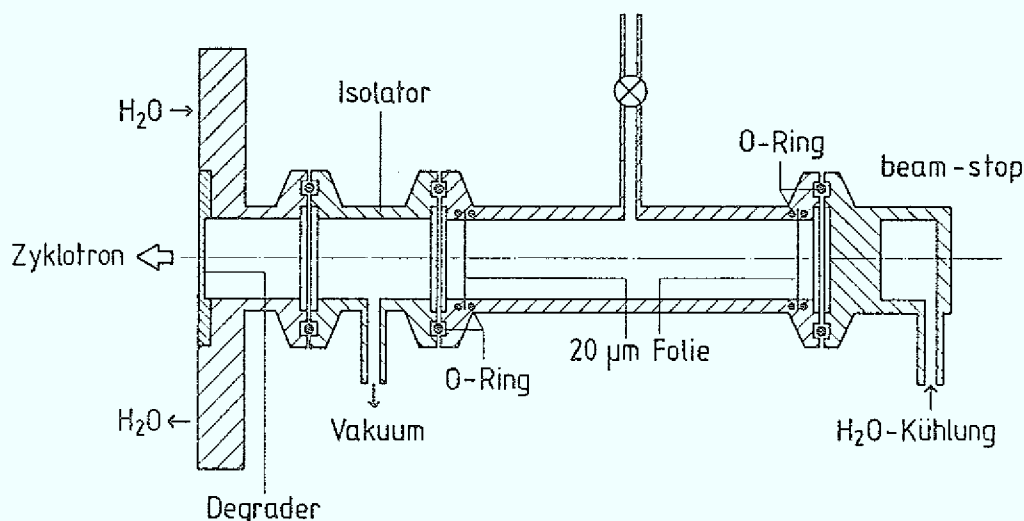


Abb. 7: Gastarget zur Produktion von Stickstoff 13 über die Kernreaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$

3.3. Bestrahlungsbedingungen

Die Bestrahlungen von flüssigem Wasser wurden in der Kernforschungsanlage Jülich am Zyklotron JULIC des Instituts für Kernphysik durchgeführt. Dabei betrug die Protonenenergie für die Kernreaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha p n)^{11}\text{C}$ 45 MeV. Die Strahlströme variierten von 20 bis 200 nA bei Bestrahlungszeiten von 1 bis 10 Minuten. Das gleichzeitig als Faradaybecher wirksame Target erlaubte eine direkte Strahlstrommessung. Die gesamte Ladungsmenge konnte mit einer Integriereinheit bestimmt werden.

Für die Herstellung des ^{13}N in Wasserdampf über die Kernreaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ und des ^{11}C in der $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischung über die Kernreaktion $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ stand das Kompaktzyklotron CV28 im Institut für Festkörperphysik zur Verfügung. Die optimalen Anregungsenergien der Protonen für ^{13}N - und ^{11}C -Bildung betragen 18 MeV und 8 MeV. Sie liegen damit unter der im Servicebetrieb häufig vorgegebenen

Protonenenergie von 20 MeV. Um diese Energie auf die Anregungsenergie abzusinken, wurden Aluminium-Degrader mit einer Flächenmasse von 120 mg cm^{-2} und 460 mg cm^{-2} verwendet.

3.4. Beschreibung der verwendeten Zyklotrons

Beide benutzten Teilchenbeschleuniger sind Isochronzyklotrons [18,38,39]. Durch das externe Strahlführungssystem des Zyklotrons JULIC kann der Strahl wahlweise zu insgesamt zehn Experimentierplätzen in fünf verschiedenen Meßbunkern gelenkt werden. Beim Kompaktzyklotron CV 28 stehen sieben Strahlrohre für Bestrahlungsexperimente zur Verfügung. Abbildung 8 zeigt den Querschnitt des Kompaktzyklotrons (nach [39]).

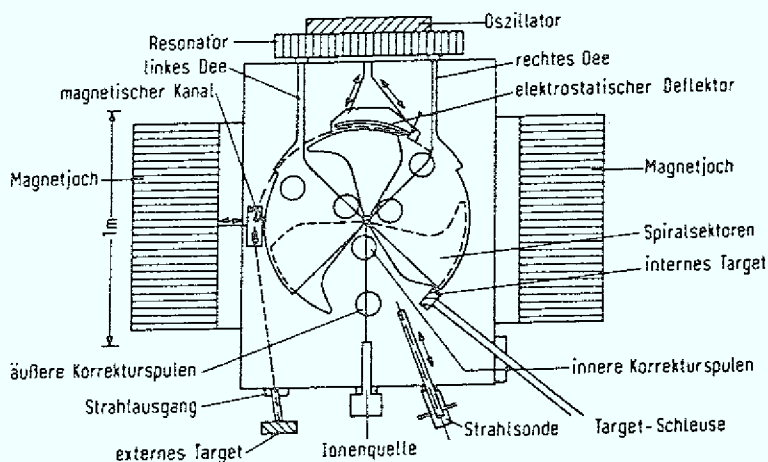


Abb. 8: Querschnitt des Kompaktzyklotrons CV 28, nach [39]

Die Schemazeichnung des Strahlrohrendes im Chemiebunker des Kompaktzyklotrons CV 28 wird durch Abbildung 9 wiedergegeben.

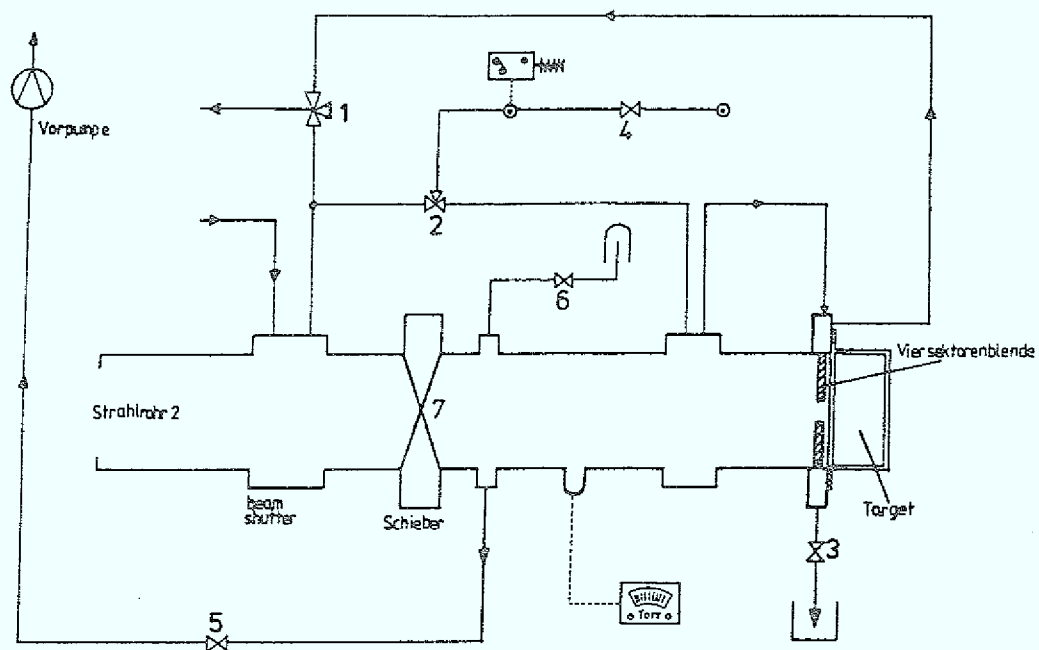


Abb. 9: Schematische Darstellung des Strahlrohrendes im Chemiebunker

Erläuterung der am Schalterpult zu bedienenden Stellglieder:

- 1+2: Ventil des internen Strahlrohr-Kühlwasserkreislaufes
- 3: Kühlwasseraustritt
- 4: Druckluftventil (Entleerung der Kühlwasserleitung)
- 5: Absperrventil der Vorpumpe (bis 10^{-2} mbar)
- 6: Entlüftungsventil
- 7: Schieber zum Anschluß an das Strahlrohrvakuum (bis 10^{-3} mbar) und Strahleinlaß

In Tabelle 4 sind die erreichbaren Teilchenenergien im Kompaktzyklotron CV 28 und im Zyklotron JULIC einander gegenübergestellt.

Tabelle 4: Erreichbare Energien verschiedener Ionen in den zwei verwendeten Zyklotrons

Teilchenart	kinetische Energie in MeV	
	<u>JULIC</u>	<u>CV_28</u>
$^1\text{H}^+$ (p)	22.5 - 45	2 - 24
$^2\text{H}^+$ (d)	45 - 90	3 - 14
$^3\text{He}^{2+}$	67 - 185	5 - 36
$^4\text{He}^{2+}$	90 - 180	6 - 28

3.5. Dosisberechnung

Das hauptsächliche Interesse bei dieser Arbeit richtet sich auf die Abhängigkeit der Reaktionen produzierter Kohlenstoff 11- und Stickstoff 13-Atome von der absorbierten Strahlendosis. Diese wird in den einschlägigen Publikationen meist in form des Quotienten aus absorbierten Energie und Molekülanzahl (bezogen auf das Target) angegeben, d.h. sozusagen als molekülanzahlbezogene Energie oder als absorbierte Energie je Targetmolekül. Im folgenden soll für diese "Dosisgröße" einheitlich das Zeichen D^* und für ihre Werte die Einheit eV verwendet werden. Entsprechend soll die "Dosisleistung" ($=D^*/t$ bzw. dD^*/dt) mit D^* bezeichnet und ihre Werte in der Einheit eV s^{-1} angegeben werden. Es gilt im Falle der Absorption von Protonen:

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

ΔE_p = Energieverlust eines Protons im Target

N_p = Anzahl der Protonen

N_T = Anzahl der Targetmoleküle

Bei dieser Berechnung wurde nur die Energiedeposition der Protonen berücksichtigt. Der Energieverlust der Rückstoßkerne sowie der emittierten Teilchen konnte vernachlässigt werden, da er weniger als 1 Promille der Protonendosis ausmacht. Der Energieverlust der Protonen läßt sich aus Tabellenwerken für das energieabhängige Bremsvermögen B_E der Targetatome aufgrund der Bethe-Gleichung berechnen [40,41]. Daraus ergibt sich für die Energieabsorption der Moleküle im Target:

$$(12) \quad \Delta E_p = \sum_E B_E W_E d_E$$

B_E = Bremsvermögen der Targetmoleküle

W_E = Korrekturfaktor, der den Massenanteil
des Elements im Target berücksichtigt

d_E = Flächenmasse (Flächengewicht)

Die Flächenmasse der Targetelemente d_E errechnet sich aus der Dichte des Targetmaterials multipliziert mit der Dicke der Targets.

Die Anzahl der Targetmoleküle in der Gasphase berechnet sich unter Annahme idealer Bedingungen aus der idealen Gasgleichung zu:

$$(13) \quad N_T = N_A \cdot \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

$$N_A = \text{Avogadro-Konstante}$$

Die Protonenzahl N_P ist gleich dem Quotienten aus der gemessenen Ladungsmenge C und Elementarladung e .

$$(14) \quad N_P = \frac{C}{e}$$

Bei Vernachlässigung der Energieabhängigkeit des Bremsvermögens über die Targettiefe berechnet sich der Energieverlust eines Protons im Wassertarget zu 0,82 MeV. Die entsprechenden Werte für die Targets der 25 %-igen Ammoniak-Lösung und des Wasserdampfes betragen 2,1 MeV bzw. 5,4 keV.

3.6. Aktivitätsbilanz

Um die Dosisabhängigkeit der Rückstoßprodukt-Ausbeuten zu studieren, ist die genaue Kenntnis der Protonendosis wichtig. Da die Geometrie des Protonenstrahls durch das Target nur bedingt reproduzierbar ist und die über den Faradaybecher gemessene Strommenge nicht der Anzahl der die Probe durchfliegenden Protonen entspricht, wurde bei jeder Messung zur Überprüfung des Protonenflusses die Gesamtaktivität über ein Aliquot bestimmt. Das Aliquot wurde in einem Auto-Gamma-Zähler (Fa. Packard) gemessen, der bezüglich des Zählwirkungsgrades mit einem Cs 137-Standard kalibriert worden war. Dann wurde die gemessene mit der berechneten

Aktivität verglichen. Die ^{11}C - und ^{13}N -Aktivität läßt sich mit Hilfe der Aktivierungsgleichung näherungsweise berechnen [18]:

$$(15) \quad A = \sigma \cdot \Phi \cdot N \cdot \left[1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{t/T_{1/2}} \right]$$

σ = Wirkungsquerschnitt
 Φ = Protonen-Flußdichte
 N = Anzahl der Atome des Ausgangsnuklids
 t = Bestrahlungszeit
 $T_{1/2}$ = Halbwertszeit des jeweiligen Produktnuklids

Für die Versuche mit reinem Wasser am Zyklotron JULIC berechnet sich die theoretische Aktivität bei einem Strahlstrom von 100 nA und einer Bestrahlungszeit von 10 min zu $27,3 \cdot 10^5$ Bq. Die experimentelle Bestimmung ergab als Mittelwert von 4 Bestrahlungen $11,6 \cdot 10^5$ Bq. Dies entspricht 42,5 % der theoretischen Aktivität. Bei den Versuchen mit dem Wasser-Ammoniak-Gemisch und dem Wasserdampf bei einem Strahlstrom von 100 nA und einer Bestrahlungszeit von 10 min betrug die gemessene Aktivität 41 % bzw. 37 % der theoretischen Aktivität. Diese Ausbeuten sind bei normalen Zyklotronbestrahlungen üblich.

3.7. Füllen der Targets und Aufarbeitung der Proben

Zum Füllen der Targets mit den flüssigen Proben wurde das Target über eine Kapillare mit der Vakuumapparatur verbunden. Die zweite Targetkapillare diente dem Anschluß des Glaskolbens mit der Probenflüssigkeit. Nachdem das Target evakuiert war, wurde das Targetventil zum Glaskolben geöffnet und so das Target mit der aufsteigenden Probenflüssigkeit gefüllt (siehe Abb. 10).

Die Gastargets wurden an einer Gasvorratsapparatur (siehe Abb. 11) gefüllt, die mit einer Turbomolekularpumpe auf 10^{-6} mbar evakuiert worden war. Dann wurde Wasserdampf aus einem Glaskolben über die Gasvorratskammer in die Targets eingelassen. Nach Erreichen eines Dampfdrucks von 22 mbar wurden die Targets geschlossen.

Zum Anschließen

- der Targets,
- der Gasfallen für die chromatographische Trennung und
- der Glaskolben für die Aufnahme von Aliquots zur
Messung der Gesamtaktivität

dienten Gaflon-Verschraubungen.

Zur Aufarbeitung der flüssigen Proben wurden die Targets an die in Abbildung 10 schematisch wiedergegebene Apparatur angeschlossen, die dann evakuiert wurde. Danach erfolgte die Überführung des Targetinhaltes durch Kondensation in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte 8 ml-Glasampulle. Nach Auftauen, Trägerzugabe und Druckausgleich durch Zugabe von Helium wurden sowohl von der Flüssigkeit als auch von dem überstehenden Gas Aliquots entnommen und jeweils eine chromatographische Trennung und eine Gesamtaktivitäts-Messung im Tricarb-Autogammazähler durchgeführt.

Zur Untersuchung der Gasproben wurden die Gastargets zuerst an die in Abbildung 12 schematisch dargestellte Apparatur angeschlossen und das System evakuiert. Dann wurde das Targetventil geöffnet und Träger zugegeben. Zur Bestimmung der Gesamtaktivität wurde ein Aliquot von 5 ml in eine Ampulle eingeschmolzen. Danach erfolgte die vollständige Überführung des restlichen Gases in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Gasfalle, die dann für die Auftrennung der Reaktionsprodukte an den Gaschromatographen angeschlossen wurde.

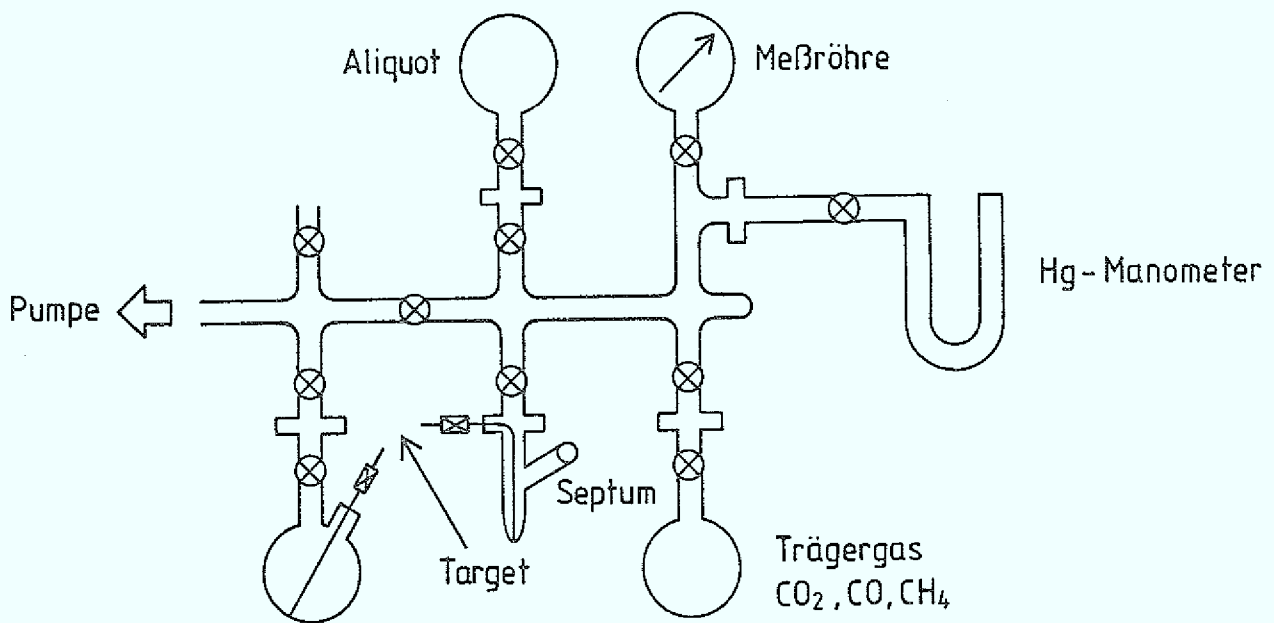


Abb. 10: Vakuumapparatur zum Füllen und Aufarbeiten der Targets für die flüssigen Phasen

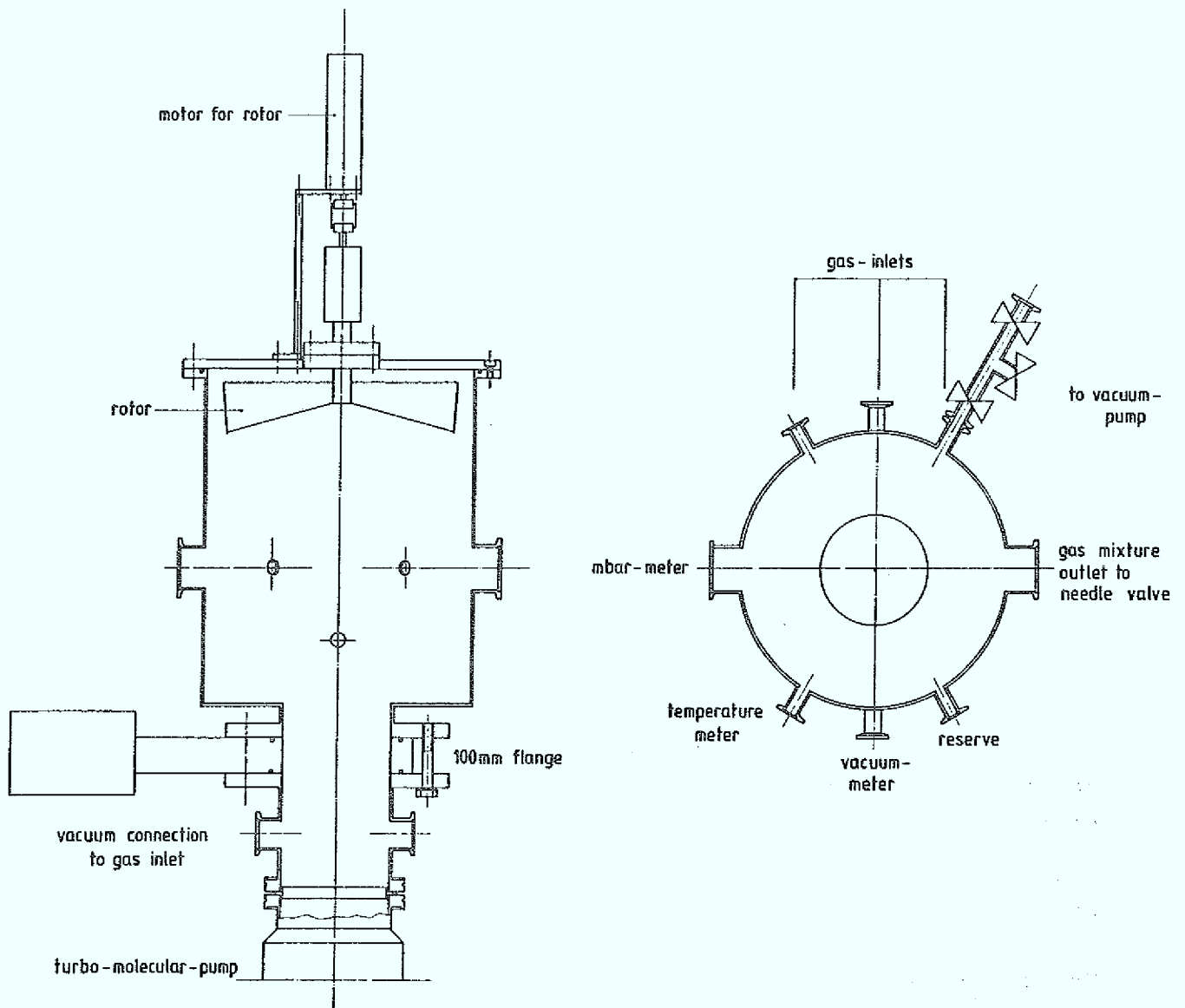


Abb. 11: Vakuumapparatur zum Füllen der Gastargets

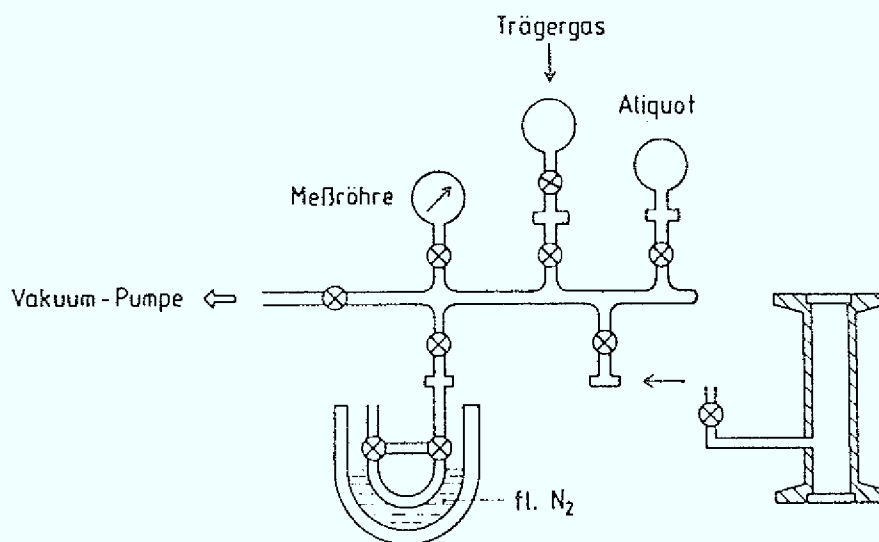


Abb. 12: Vakuumapparatur für die Aufarbeitung der Gastargets

3.8. Radiogaschromatographische Untersuchungen

Die durch Protonenbestrahlung produzierten Radionuklide Kohlenstoff 11 und Stickstoff 13 haben eine kurze Halbwertszeit. Die daraus resultierende Forderung nach einer schnellen Trennung der Rückstoßprodukte kann durch chromatographische Methoden wie etwa die GC (Gaschromatographie) und HPLC (High Performance Liquid Chromatography) erfüllt werden.

Für die gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte stand ein temperaturprogrammierbarer Gaschromatograph (L 350 der Firma Siemens) zur Verfügung, der mit einem Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) ausgerüstet war. Die Regelung des Trägergasflusses erfolgte über einen Blendenwahlschalter und Flußregler am Gerät. Die Geschwindigkeit des Gasflusses wurde mit einem Seifenblasen-Strömungsmesser kontrolliert. Das Injektionssystem enthielt zusätzlich ein Sechswegeventil, das den Anschluß der Gasfallen ermöglichte. Als Säulenmaterial wurde Porapak T und Porapak Q verwendet. Diese sind modifizierte poröse Polymere, die unterschiedliche Retentionseigenschaften besitzen. Der Buchstabe hinter dem Namen Porapak beschreibt die Polarität des Polymers (T>Q).

Die radiometrische Erfassung der Reaktionsprodukte erfolgte in einer aus einem Teflonschlauch gewickelten Spirale in einem NaI-(Tl)-Bohrlochszintillatorkristall. Dieser war an einem Meßplatz mit Ratemeter und Impulszähler angeschlossen. Das Ratemeter- und das WLD-Signal wurden parallel mit einem Zweikanalschreiber aufgezeichnet. Zusätzlich wurde von einem Drucker in 5 Sekunden-Intervallen die der jeweiligen Aktivität in der Spirale entsprechende Impulszahl ausgedruckt. Die Summe aller Impulszahlen je Chromatogramm entspricht der Ausbeute 100 %. Hierauf wurden die Impulszahlsummen je Peak bezogen. Der Radio-Gaschromatographie-Meßplatz ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt. Die Trennbedingungen und Retentionsdaten für die Trennungen sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt.

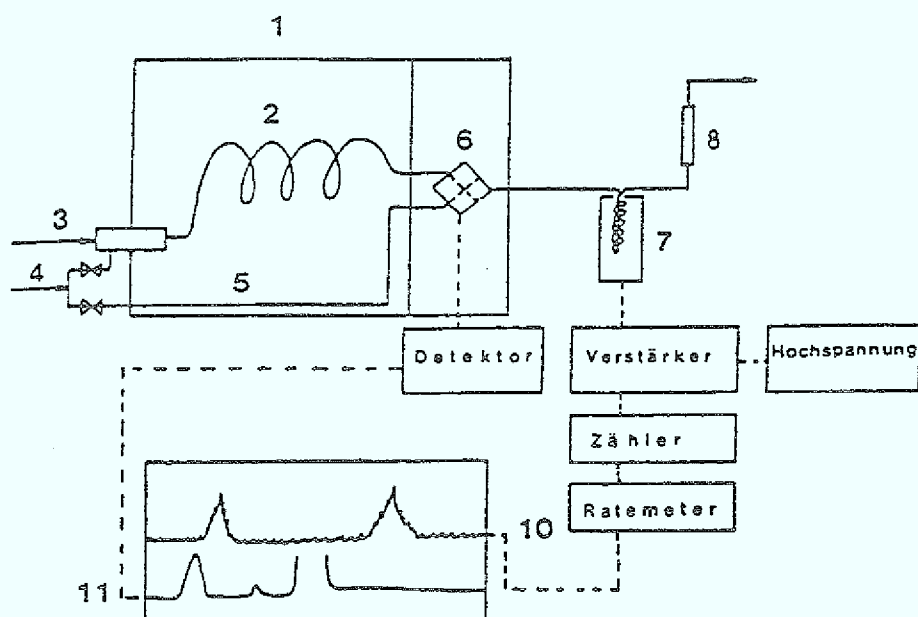


Abb. 13: Schematische Darstellung des Radio-GC-Meßplatzes

- (1) temperaturprogrammierbarer Säulenofen
- (2) Trennsäule
- (3) Probeneinlaßventil
- (4) He-Trärgas-Zufuhr
- (5) Vergleichsträrgasleitung
- (6) Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
- (7) NaI-Bohrlochkristall
- (8) Seifenblasenströmungsmesser
- (9) Zweikanal-Kompensationsschreiber
- (10) Zählratenanzeige (Radioaktivitätspeaks)
- (11) WLD-Anzeige (Massenpeaks)

Tabelle 5: Daten der GC-Trennsäulen für die untersuchten Systeme:

	$^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}, ^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$	$^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}$
Säulenmaterial	Glas	Glas
<u>Säulenabmessung</u>		
Länge	4,5 m	4,5 m
Innendurchmesser	3,5 mm	3,5 mm
Füllmaterial	Porapak T, 50-80 mesh	Porapak Q, 50-80 mesh
Trägergas	He 5.6	He 5.6
Volumenstrom	50 ml min ⁻¹	50 ml min ⁻¹
Detektortemperatur	420 K	420 K
Injektortemperatur	420 K	420 K
Temperaturprogramm	Start bei 273 K, nach 2 min mit 12 K min ⁻¹ auf 420 K geheizt	Start bei 250 K, nach 5 min mit 25 K min ⁻¹ auf 310 K, von 310 K mit 12 K min ⁻¹ auf 420 K geheizt

Tabelle 6: GC-Retentionsdaten für einige ^{11}C - und ^{13}N -Verbindungen

Substanz	Nettoretentionszeit (min)
CO	0,2
CH ₄	1,8
CO ₂	7,1
HCHO	14,4
HCOOH	15,6
CH ₃ OH	16,8
N ₂	0,2
NO	0,5
NO ₂	8,8
N ₂ O	9,6
NH ₃	13,2

3.9. Wand- und Störaktivitäten

Bei den Gasphasenexperimenten wurden zur Prüfung, ob ^{13}N -Aktivität an der Targetwand haften geblieben war, die Targets nach Aufarbeitung der Proben mit wenigen Millilitern eines $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ -Gemisches gespült. Die Aktivität der Flüssigkeit wurde in einem Auto-Gamma-Zähler 5358 von Packard gemessen. Sie betrug weniger als 1 % der Gesamtaktivität. Die γ -spektrometrische Untersuchung mit einem $\text{Ge}(\text{Li})$ -Detektor in Verbindung mit einem 4000-Kanal-Impulshöhenanalysator ergab, daß es sich in der Hauptsache um Störaktivitäten handelte, die durch das Auftreffen des Protonenstrahls auf die Targetwand verursacht worden waren.

Zur weiteren Aktivitätskontrolle wurden Abfallskurven des Aliquots aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß nur Kohlenstoff 11 bzw. Stickstoff 13 vorlagen. In Abbildung 14 sind die gemessenen Abklingkurven von ^{11}C und ^{13}N wiedergegeben.

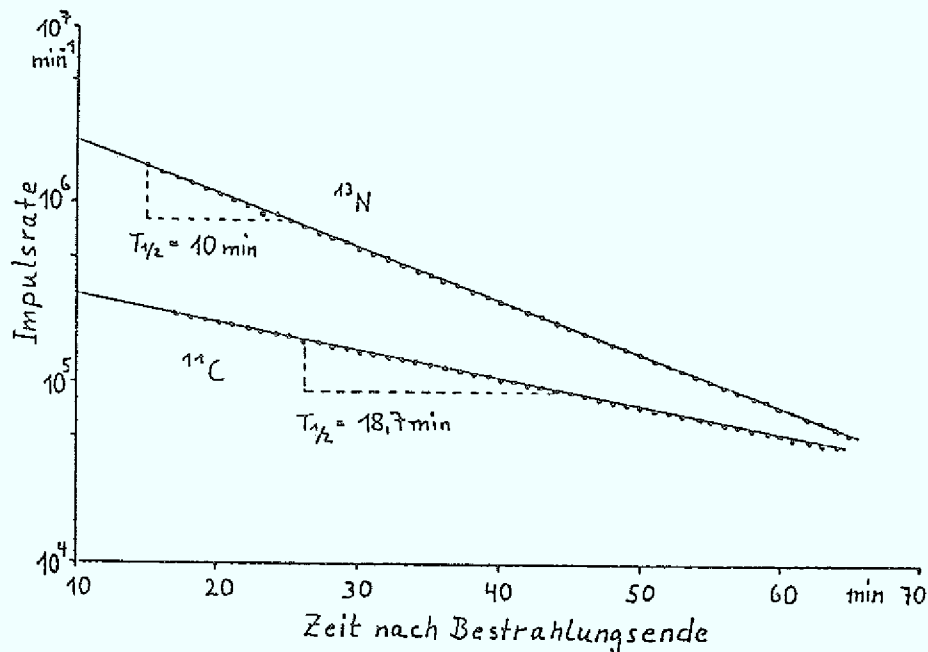


Abb. 14: Abklingkurven des ^{11}C und ^{13}N

4. ERGEBNISSE

4.1. Dosisabhängigkeit der ^{11}C -Produktausbeuten in H_2O bei 295 K

Im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(l)$ wurden als Reaktionsprodukte in dem untersuchten Dosisbereich $D^* = 2,75 \cdot 10^{-3} - 0,275 \text{ eV}$ hauptsächlich $^{11}\text{CO}_2$ neben geringen Mengen ^{11}CO nachgewiesen. Die radiochemischen Ausbeuten sind in Tabelle 7 aufgeführt. Auf weitere Messungen in höheren Dosenbereichen wurde wegen der Eindeutigkeit des Verlaufs der Dosisabhängigkeit verzichtet.

Tabelle 7: Radiochemische Ausbeuten der ^{11}C -Produkte nach der Kernreaktion $^{16}\text{O}(p, \alpha p n)^{11}\text{C}$ in flüssigem H_2O bei 295 K

Bestrahlungsdauer	Stahlstromstärke	D^* ¹⁾	$\dot{D}^*$ ¹⁾	radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte in %	
min	nA	eV	eV s ⁻¹	CO	CO ₂
10	2	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	-	100
10	2	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	1,5	98,5
10	5	$6,75 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	1,7	98,3
10	5	$6,75 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	3,6	96,4
1	100	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	3,0	97,0
10	10	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	4,6	95,4
5	100	$6,75 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	4,8	95,2
10	50	$6,75 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	0,5	99,5
10	100	$1,35 \cdot 10^{-1}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	0,7	99,3
10	100	$1,35 \cdot 10^{-1}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	1,5	98,5
10	150	$2,03 \cdot 10^{-1}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$	0,3	99,7
10	200	$2,75 \cdot 10^{-1}$	$4,58 \cdot 10^{-4}$	0,2	99,8

¹⁾vgl. Kap. 3.5.

Der niedere Dosisbereich wurde in einer früheren Arbeit von Stenström [12] untersucht, dabei wurde zur Erzeugung des Kohlenstoff 11 die hochenergetische Kernreaktion $^{16}\text{O}(p, 3p3n)^{11}\text{C}$ mit 180-MeV-Protonen angewendet. Die Ergebnisse von Stenström sind in

Tabelle 8 wiedergegeben, wobei eine neue Dosisberechnung hinzugefügt wurde. Die von Stenström angegebenen Werte für die Strahledosis dürften etwas zu niedrig sein. Bei den verwendeten Targetgeometrien (soweit sie aus der Arbeit zu entnehmen waren), wurden bei einer Nachrechnung fast um den Faktor 10 höhere Werte abgeschätzt, die hier in eV angegeben sind.

Tabelle 8: Radiochemische Ausbeuten der ^{11}C -Produkte nach dem Kernprozeß $^{16}\text{O}(p,3p3n)^{11}\text{C}$ in flüssigem Wasser nach Stenström [12]

$D^* \text{ }^1)$ eV	$\Phi^* \text{ }^1)$ eV s $^{-1}$	radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte in %					
		CO_2	CO	HCOOH	CH_2O	CH_3OH	CH_4
$1,87 \cdot 10^{-6}$	$3,34 \cdot 10^{-8}$	$21,7 \pm 0,5$	$28,7 \pm 0,5$	$18,3 \pm 0,5$	$24,3 \pm 1,0$	$5,5 \pm 3,0$	$0,09 \pm 0,02$
$2,99 \cdot 10^{-6}$	$4,67 \cdot 10^{-8}$	$23,0 \pm 1,0$	$32,0 \pm 1,0$	$17,0 \pm 2,0$	$21,0 \pm 2,0$	$6,0 \pm 2,0$	$0,19 \pm 0,03$
$3,18 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$22,0 \pm 2,0$	$32,0 \pm 2,0$	$20,0 \pm 2,0$	$19,0 \pm 3,0$	$5,0 \pm 2,0$	$0,27 \pm 0,05$
$3,37 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$30,0 \pm 1,0$	$34,0 \pm 2,0$	$11,0 \pm 1,0$	$19,0 \pm 3,0$	$4,0 \pm 1,0$	$0,19 \pm 0,04$
$6,93 \cdot 10^{-6}$	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$34,0 \pm 2,0$	$32,0 \pm 2,0$	$14,0 \pm 2,0$	$16,0 \pm 2,0$	$4,0 \pm 2,0$	$0,18 \pm 0,05$
$6,93 \cdot 10^{-6}$	$5,33 \cdot 10^{-7}$	$27,0 \pm 1,0$	$25,0 \pm 1,0$	$25,0 \pm 3,0$	$14,0 \pm 2,0$	$6,0 \pm 2,0$	$0,23 \pm 0,02$
$14,98 \cdot 10^{-6}$	$7,31 \cdot 10^{-8}$	$67,4 \pm 0,5$	$6,8 \pm 0,2$	$13,4 \pm 0,3$	$10,8 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,5$	$0,03 \pm 0,02$
$16,11 \cdot 10^{-6}$	$5,99 \cdot 10^{-8}$	$47,0 \pm 1,0$	$16,0 \pm 1,0$	$16,0 \pm 1,0$	$14,0 \pm 2,0$	$5,0 \pm 1,0$	$0,21 \pm 0,02$
$18,73 \cdot 10^{-6}$	$2,64 \cdot 10^{-7}$	$64,4 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,2$	$24,4 \pm 0,5$	$5,4 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,6$	$0,040 \pm 0,005$
$18,73 \cdot 10^{-6}$	$2,06 \cdot 10^{-7}$	$71,1 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,1$	$17,3 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,5$	$0,065 \pm 0,005$
$29,97 \cdot 10^{-6}$	$4,11 \cdot 10^{-7}$	$65,0 \pm 5,0$	$7,7 \pm 2,0$	$14,0 \pm 3,0$	$9,0 \pm 3,0$	$3,0 \pm 1,0$	$0,19 \pm 0,02$
$31,84 \cdot 10^{-6}$	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$76,0 \pm 5,0$	$9,0 \pm 0,5$	$10,0 \pm 5,0$	$3,6 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,5$	$0,18 \pm 0,02$
$31,84 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$	$39,0 \pm 2,0$	$4,4 \pm 0,5$	$37,0 \pm 3,0$	$10,0 \pm 2,0$	$4,0 \pm 1,0$	$0,22 \pm 0,01$
$39,33 \cdot 10^{-6}$	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$62,0 \pm 3,0$	$2,0 \pm 0,4$	$29,0 \pm 3,0$	$3,3 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,4$	$0,18 \pm 0,02$
$56,19 \cdot 10^{-6}$	$8,03 \cdot 10^{-7}$	$86,0 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,3$	$0,007 \pm 0,001$
$56,19 \cdot 10^{-6}$	$2,63 \cdot 10^{-7}$	$74,8 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,005$	$21,2 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,4$	$0,040 \pm 0,005$
$63,68 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$94,0 \pm 2,0$	$1,8 \pm 0,3$	$2,0 \pm 1,0$	$1,4 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$	$0,11 \pm 0,03$
$63,68 \cdot 10^{-6}$	$3,00 \cdot 10^{-7}$	$63,0 \pm 2,0$	$1,1 \pm 0,1$	$29,0 \pm 2,0$	$1,8 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,3$	$0,15 \pm 0,01$
$97,39 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^{-7}$	$53,0 \pm 1,0$	$1,3 \pm 0,1$	$40,0 \pm 3,0$	$2,0 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,01$
$127,36 \cdot 10^{-6}$	$3,18 \cdot 10^{-7}$	$57,0 \pm 1,0$	$0,6 \pm 0,05$	$39,0 \pm 2,0$	$1,0 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$	$0,09 \pm 0,01$
$127,36 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$90,0 \pm 1,0$	$0,8 \pm 0,1$	$8,0 \pm 1,0$	$0,2 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,01$
$256,60 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$97,0 \pm 0,5$	$0,24 \pm 0,05$	$1,9 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,1$	$0,09 \pm 0,04$	$0,032 \pm 0,003$

¹⁾ korrigierte Werte siehe Text; vgl. Kap. 3.5.

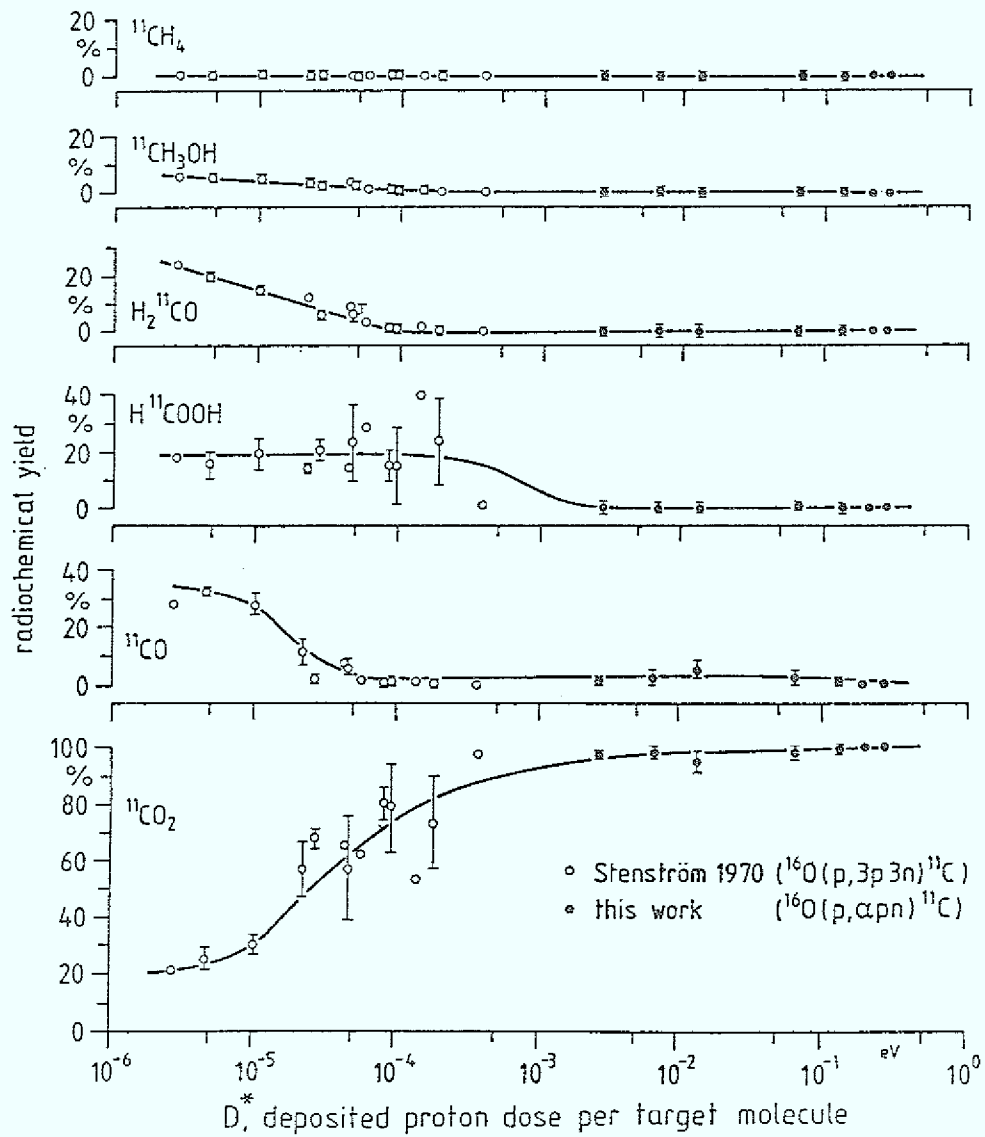


Abb. 15: Radiochemische Ausbeuten von ^{11}C -Produkten nach den Kernprozessen $^{16}\text{O}(p,3p3n)^{11}\text{C}$ und $^{16}\text{O}(p,\alpha pn)^{11}\text{C}$ in flüssigem H_2O bei 295 K [12, diese Arbeit]

Eine zusammenhängende graphische Darstellung der Ergebnisse beider Arbeiten ist in Abbildung 15 wiedergegeben. Dabei wird deutlich, daß die Ergebnisse dieser Arbeit den Verlauf der Ausbeutekurven von Stenström bestätigen und daß bei niedrigen Dosen sechs verschiedene Produkte vorhanden sind. Der Anteil an $^{11}\text{CH}_4$ ist dabei mit weniger als 0,3 % bei einer Strahlendosis von $D^* = 2,9 \cdot 10^{-6}$ eV am geringsten. Er fällt mit steigender Dosis noch weiter ab und erreicht bei $D^* \approx 10^{-3}$ eV den Wert 0. Einen ähnlichen Verlauf zeigt $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$, das mit einem Anfangswert von 6 % schon einen wesentlich größeren Anteil an der Gesamtaktivität hat. Der Anfangswert von Formaldehyd beträgt 21 %, fällt dann mit steigender Dosis und erreicht die Abszisse bei einem Wert von $D^* \approx 5 \cdot 10^{-4}$ eV. Der Kurvenverlauf der radiochemischen Ausbeute von Ameisensäure zeigt im Bereich von $D^* \approx 2,9 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$ eV einen konstanten Wert von 20 %. Eine weitere Zunahme der Dosis führt auch hier zu einer Abnahme der Produktausbeute, die aber relativ spät, d.h. erst bei einer Dosis von $D^* = 2 \cdot 10^{-3}$ eV den Nullwert erreicht. ^{11}CO hat mit 34 % den größten Anfangswert. Die radiochemische Ausbeute nähert sich aber rasch bei $D^* = 10^{-4}$ eV bis auf ca. 2 % der Abszisse. Die weitere Abnahme von ^{11}CO vollzieht sich sehr langsam und führt erst im Bereich von $D^* = 1$ eV zum Wert 0. Die Ausbeutekurve für $^{11}\text{CO}_2$ zeigt im Vergleich zu den anderen Produktkurven eine gegenläufige Tendenz. Von einem Anfangswert von 22 % nimmt die Ausbeute mit der Dosis zu und erreicht ab einem Wert von $D^* \approx 1$ eV schließlich 100 %. Die breiten Fehlerbalken und das starke Abweichen einzelner Meßwerte bei den Ausbeutekurven von H^{11}COOH und $^{11}\text{CO}_2$ sind auf Schwankungen der Dosisleistung bei den Versuchen zurückzuführen.

4.2. Dosisabhängigkeit der ^{13}N -Produktausbeuten in Wasserdampf

Die Untersuchungen der Reaktionen von ^{13}N in Wasserdampf wurden bei einem Druck von 22 mbar und einer Temperatur von 295 K durchgeführt. Dabei konnten 5 Produkte nachgewiesen werden: $^{13}\text{NO}_2$, ^{13}NO , ^{13}NNO , ^{13}NN und $^{13}\text{NH}_3$. Die Bildung von ^{13}NNO und ^{13}NN ist auf in Spuren vorkommende Verunreinigungen in Wasser vor allem durch gelösten molekularen Stickstoff und Belegung der Targetwände mit N_2 zurückzuführen. Die Untersuchung der Dosisabhängigkeit der Rückstoßprodukte erfolgte in einem Bereich von $D^* = 0,126 - 6,28$ eV.

Weitere Untersuchungen bei noch kleineren Dosen waren wegen der kurzen Halbwertszeit des ^{13}N und den bei geringen Dosen zu kleinen Aktivitäten nicht möglich. Die relativen Produktausbeuten sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Radiochemische Ausbeuten der ^{13}N -Produkte nach dem Kernprozeß $^{16}\text{O}(\text{p},\alpha)^{13}\text{N}$ in H_2O -Gas (22 mbar) bei 295 K

Bestrahlungs- dauer min	Strahlstrom- stärke μA	$D^* \text{ } ^1)$ eV	$\dot{D}^* \text{ } ^1)$ eV s^{-1}	radiochemische Ausbeute der ^{13}N -Produkte in %					
				NO_2	NO	NNO	NN	NH_3	?
10	0,1	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$	12,1	45,3	9,0	33,7	-	-
10	0,2	$2,51 \cdot 10^{-1}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	9,9	43,6	19,0	20,7	-	6,8
10	0,2	$2,51 \cdot 10^{-1}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	23,0	36,1	7,4	33,5	-	-
10	0,2	$2,51 \cdot 10^{-1}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	28,2	31,5	9,0	31,2	-	-
10	0,5	$6,28 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	26,2	24,7	27,0	21,3	-	0,7
10	0,5	$6,28 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	39,0	18,2	7,9	34,9	-	-
10	0,5	$6,28 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	14,9	32,7	12,9	38,6	0,8	-
10	0,5	$6,28 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	18,6	30,0	16,7	34,7	-	-
10	1,0	1,23	$2,05 \cdot 10^{-3}$	26,7	36,4	15,4	21,5	-	-
10	1,0	1,23	$2,05 \cdot 10^{-3}$	47,3	13,9	13,1	25,7	-	-
10	1,0	1,23	$2,05 \cdot 10^{-3}$	35,4	17,2	10,3	30,0	6,4	0,9
10	2,0	2,51	$4,18 \cdot 10^{-3}$	50,0	12,4	10,3	26,0	0,5	0,6
10	2,0	2,51	$4,18 \cdot 10^{-3}$	19,9	18,4	9,5	50,8	0,6	0,8
10	5,0	6,28	$1,05 \cdot 10^{-2}$	37,5	13,4	7,7	39,0	2,0	0,4
10	5,0	6,28	$1,05 \cdot 10^{-2}$	15,2	14,5	5,3	62,3	1,0	1,7

¹⁾ vgl. Kap. 3.5.

In Abbildung 16 ist die graphische Darstellung der radiochemischen Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Protonendosis wiedergegeben. Bei den kleinsten angewendeten Dosen ist die Bildung von ^{13}NO mit 45,5 % bevorzugt. Den zweitgrößten Anteil hat molekularer Stickstoff mit 28 %. Die radiochemischen Ausbeuten von $^{13}\text{NO}_2$ und ^{13}NNO liegen bei den kleinsten Dosen nur bei 12 % bzw. 9 %. Mit zunehmender Dosis nimmt die ^{13}NO -Ausbeute ständig ab und beträgt bei der Dosis von $D^* = 10 \text{ eV}$ nur noch 11 %. Die Ausbeute von $^{13}\text{NO}_2$

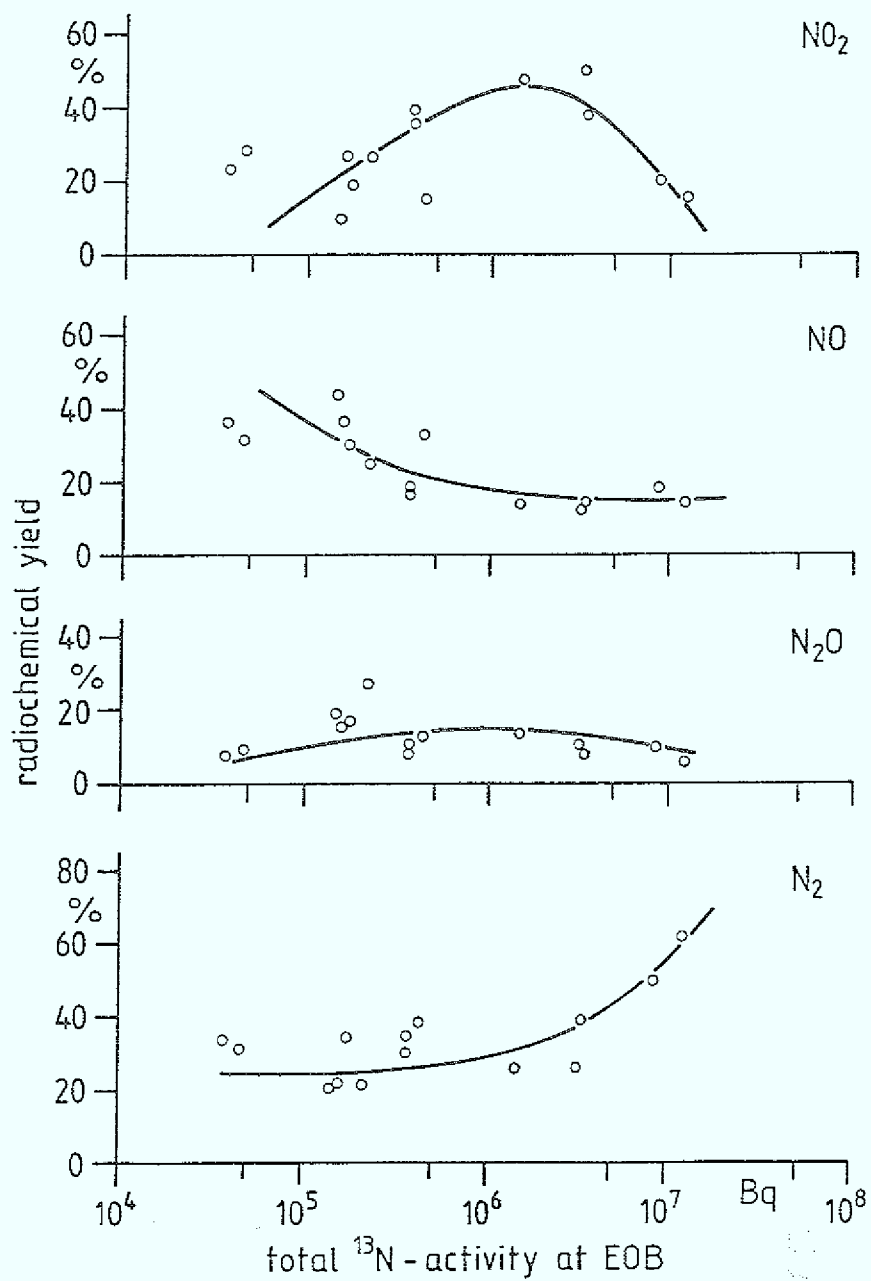


Abb. 16: Radiochemische Ausbeuten von ^{13}N -Produkten nach dem Kernprozeß $^{16}\text{O}(p,\alpha)^{13}\text{N}$ in Wasserdampf bei 295 K

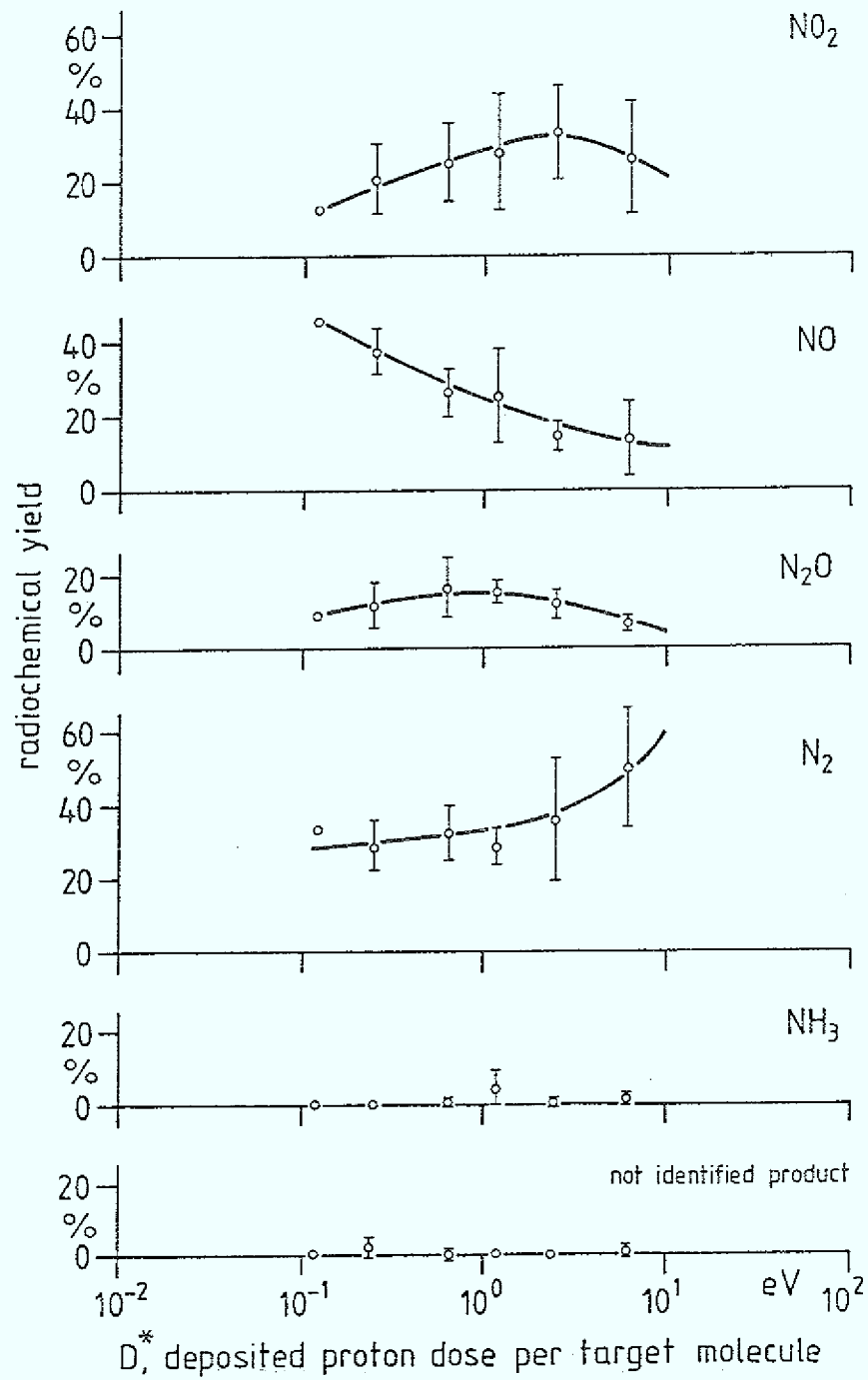


Abb. 17: Radiochemische Ausbeuten von ^{13}N -Produkten nach dem Kernprozeß $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$ in Wasserdampf bei 295 K

steigt mit zunehmender Dosis und hat schließlich einen Wert von 33 % bei $D^* = 2,5$ eV. Eine weitere Erhöhung der Dosis führt wieder zu einer Abnahme der Produktausbeute. Die radiochemische Ausbeutekurve von ^{13}NNO hat einen leicht gewölbten Verlauf. Das flache Maximum dieser Kurve liegt bei $D^* = 1,0$ eV und hat einen Wert von 15 %. Mit zunehmender Dosis nimmt ^{13}NNO wieder ab und stellt schließlich bei einer Dosis von $D^* = 10$ eV mit 4 % den geringsten Anteil der Gesamtaktivität. Die Produktkurve von radioaktivem molekularem Stickstoff hat im unteren Dosisbereich bis $D^* = 2,5$ eV einen leichten Anstieg. Im oberen Dosisbereich zeichnet sich die Kurve durch einen starken Anstieg aus. Der Grund für diese rasche Zunahme der ^{13}NN -Ausbeute ist die abnehmende Stabilität der Stickstoffoxide mit steigender Dosis. Bei den höchsten angewandten Dosen stellt ^{13}NN mit 60 % den größten Anteil der Gesamtaktivität. Bei einigen Untersuchungen wurde $^{13}\text{NH}_3$ nachgewiesen. Mit Ausnahme von 2 Messungen, bei denen die radiochemische Ausbeute von $^{13}\text{NH}_3$ 6,4 % und 2,0 % betrug, waren die übrigen Werte kleiner oder gleich 1 %. Zur Überprüfung der oben beschriebenen Kurven wurden die Produktausbeuten über die gemessenen Gesamtaktivitäten in Abbildung 17 übertragen. Der Vergleich der beiden Abbildungen 16 und 17 zeigt eine gute Übereinstimmung der Ausbeutekurven.

4.3. Produktspektrum im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(1)$ bei 295 K

Bei der Untersuchung der Reaktionen von heißem Kohlenstoff 11 in einem flüssigen $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Gemisch (Massenverhältnis 3:1) bei einer Temperatur von 295 K konnten 6 Produkte nachgewiesen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Radiochemische Ausbeuten der ^{11}C -Produkte nach der Kernreaktion $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ in flüssigem $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ (3:1) bei 295 K

Bestrahlungs- dauer min	Strahlstrom- stärke μA	D^* ¹⁾ eV	$\dot{D}^*$ ¹⁾ eV s ⁻¹	radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte in %					
				HCOOH	H_2CO	CH_3OH	CH_4	CO	CO_2
10	0,5	2,16	$3,6 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	15,0	-	85,0
10	0,5	2,16	$3,6 \cdot 10^{-3}$	3,0	-	21,6	1,8	26,9	46,6
10	1,0	4,32	$7,2 \cdot 10^{-3}$	-	-	27,7	4,4	25,9	42,1
10	1,0	4,32	$7,2 \cdot 10^{-3}$	2,8	17	-	-	3,8	76,4
10	2,0	8,65	$1,4 \cdot 10^{-2}$	5,0	23,7	28,0	0,7	22,7	19,7
10	2,0	8,65	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-	8,7	-	-	16,9	74,3
10	3,0	12,97	$2,2 \cdot 10^{-2}$	-	-	0,3	-	-	99,7
15	5,0	32,43	$3,6 \cdot 10^{-2}$	-	-	7,5	17,7	16,2	58,7

¹⁾ vgl. Kap. 3.5.

In Abbildung 18 ist die Verteilung der ^{11}C -Aktivität auf die Produkte über den untersuchten Dosisbereich $D^* = 2,16 - 32,43$ eV graphisch dargestellt. Die Änderung der Dosis entspricht auch gleichzeitig einer Änderung der Dosisleistung, da die Strahlintensität bei gleicher Bestrahlungszeit geändert wurde. Die in der graphischen Darstellung gut erkennbaren großen Ausbeuteschwankungen bei gleicher Dosis sind auf Korrosionseffekte der Targets zurückzuführen.

Beim Füllen der Targets zeigte sich schon geringfügig das aggressive Verhalten des $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Gemisches gegenüber dem Wandmaterial, das bei Bestrahlungen mit hohen Dosen deutlich zunahm. Dadurch wurde die Goldschicht und das darunterliegende Kupfer korrodiert. Besonders nach Bestrahlungen mit hohen Dosen lag der Targetinhalt als dunkelbraune Suspension vor, die schlecht chromatographisch getrennt werden konnte. In einigen Fällen bildeten sich nach kurzer Zeit 3 Phasen. Dabei bestand die untere Phase aus der oben

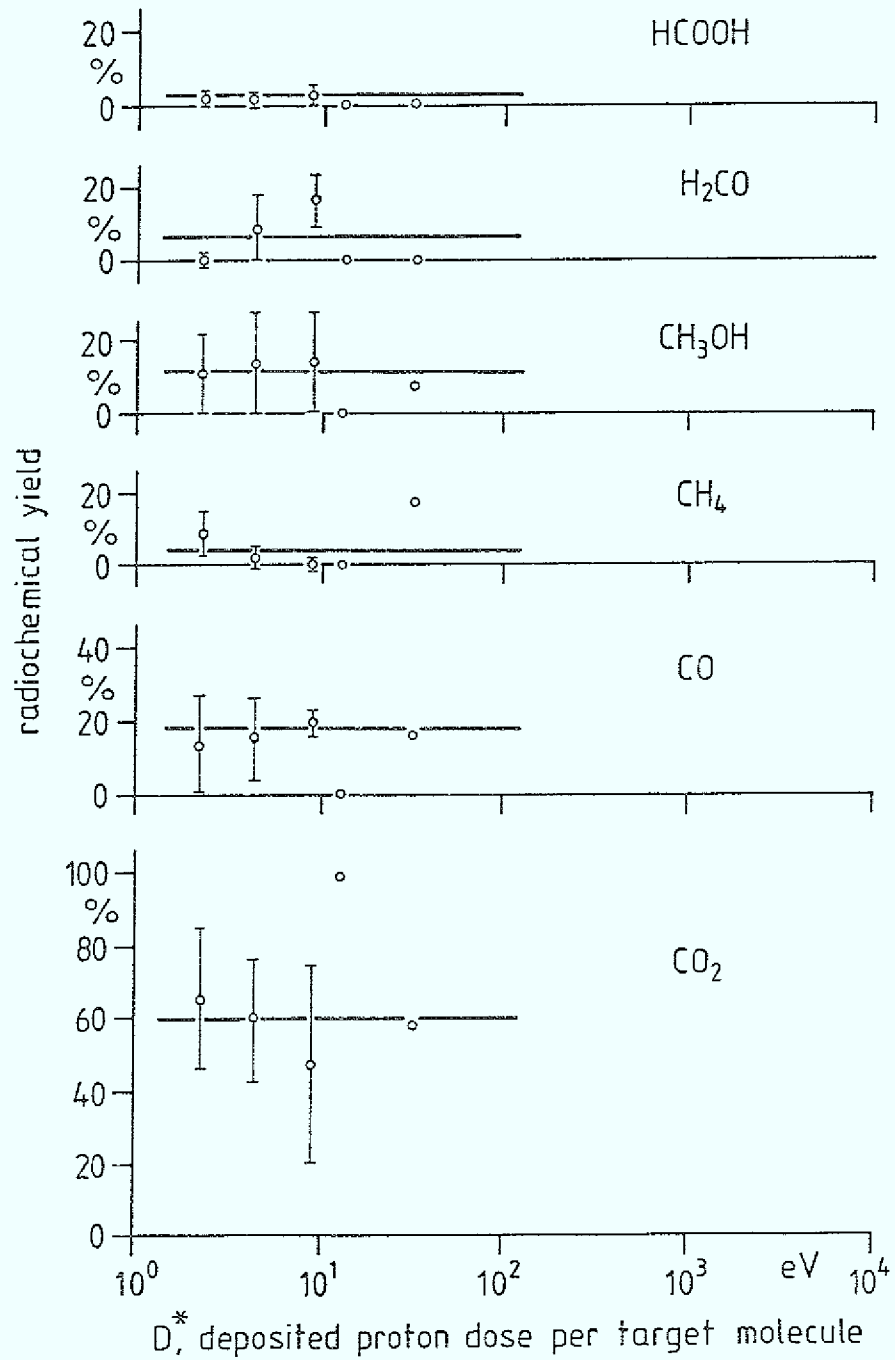


Abb. 18: Radiochemische Ausbeuten der Produkte des $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ -Kernrückstoßes im System $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ (3:1), flüssig, bei 295 K

erwähnten dunkelbraunen Suspension. Die mittlere Phase war klar und die obere Phase blau. Offenbar rührte die dunkelbraune Farbe von einem Gold-NH₃-Komplex und die blaue Farbe von [Cu(NH₃)₄]²⁺ her. Die Aktivität war überwiegend in der "blauen" Phase lokalisiert. Ein Einsatz aus Edelstahl (V4A) in den Kupferblock für die Aufnahme des H₂O-NH₃-Gemisches ergab gegenüber der goldüberzogenen Kupferwand keine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Auch hier bestand der Targetinhalt nach Bestrahlung aus einer dunkelbraunen Suspension (möglicherweise durch Fe(OH)₃ verursacht). Ein weiteres Problem war die starke Zunahme des Gasdruckes der Radiolyseprodukte, die dazu führte, daß bei vielen Bestrahlungen mit höheren Dosen die das Target abschließende Stahlfolie platzte.

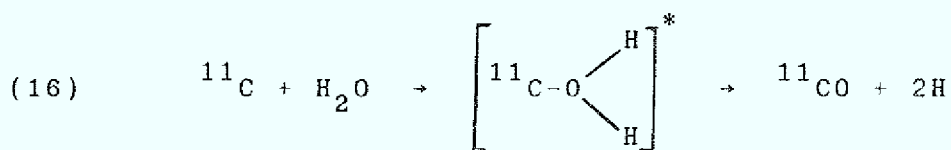
Wenn auch die Interpretation der Dosisabhängigkeit der Reaktionsprodukte bei den wenigen vorliegenden Werten schwierig ist, so geben doch die Reaktionsprodukte Erkenntnisse über die reduzierenden Eigenschaften des Systems ¹¹C/H₂O-NH₃(l), speziell im Vergleich mit dem System ¹¹C/H₂O(l).

5. DISKUSSION

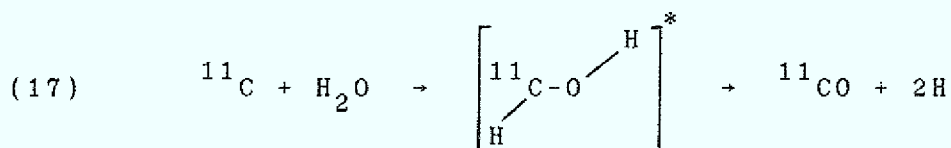
5.1. Produkte und Reaktionsmechanismen bei der Reaktion von ^{11}C mit flüssigem Wasser

Die Untersuchungen der Reaktionen von heißen ^{11}C -Atomen mit Wasser bei 295 K ergaben bei den kleinsten von Stenström [12] untersuchten Dosen, bei denen gerade ein Plateau der Ausbeutewerte erreicht wird, folgende Primärprodukte: 20 % $^{11}\text{CO}_2$, 35 % ^{11}CO , 19 % H^{11}COOH , ≥ 25 % $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ und 5 % $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$. Bei Formaldehyd ($^{11}\text{CH}_2\text{O}$) kann man nicht eindeutig von einem Plateau reden.

Die Bildung von ^{11}CO kann nach [42,43] durch zwei mögliche Reaktionen von ^{11}C mit dem Sauerstoff des Wassers erklärt werden. Der dabei gebildete angeregte Komplex stabilisiert sich unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen zu Kohlenmonoxid:



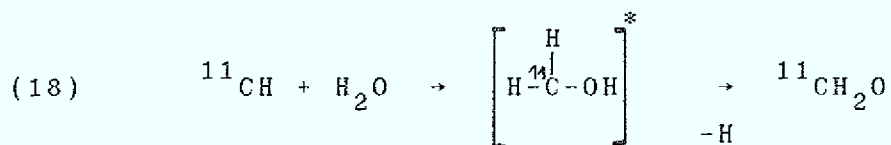
Erfolgt der Angriff von ^{11}C durch Einschub in die O-H-Bindung, so entsteht trans-Hydroxymethylen, das in Kohlenmonoxid und Wasserstoff weiterzerfällt:



Das als Zwischenprodukt nach Gleichung (17) gebildete Hydroxymethylen ist ein metastabiles Isomer des Formaldehyds. Mehrere Arbeitsgruppen haben Berechnungen über dessen elektronische Zustände durchgeführt [44-47], die auf die Existenz des Anregungsniveaus mit $(2,3 \pm 0,3)\text{eV}$ oberhalb des CH_2O -Grundzustands schließen lassen. Um Hydroxymethylen in Formaldehyd umzulagern, muß eine Energieschwelle von 1,2 eV überwunden werden [48]. Somit beträgt die Anregungsenergie des $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ -Moleküls im Potentialmaximum $3,7 (\pm 0,3)$ eV. Verschiedenen Arbeitsgruppen zufolge liegt die Schwelle für die Fragmentierung in CO und H_2 bei etwa 3,3 eV und somit etwa 0,4 eV unter der Isomerisierungsschwelle [43,44,47, 49,50]. Diese Mechanismen werden für die Gasphase diskutiert. Sie

sind aber grundsätzlich auch auf die flüssige und in gewissem Maße auch auf die feste Phase anwendbar.

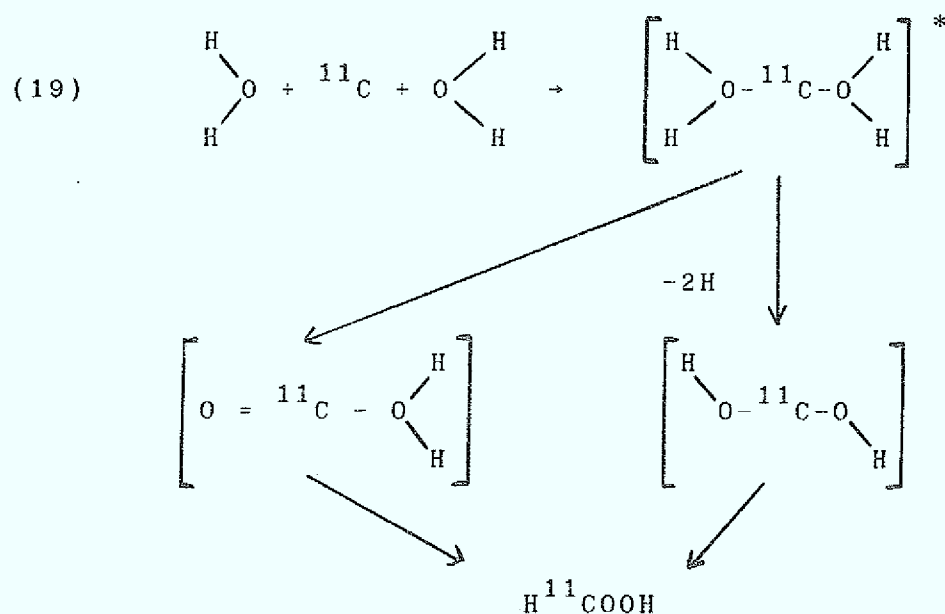
Formaldehyd ist mit etwa 25 %-Ausbeute das zweithäufigste Primärprodukt. Die relativ hohe radiochemische Ausbeute legt die Vermutung nahe, daß die Bildung von $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ über die Umlagerung von Hydroxymethylen erfolgt sein könnte. Offenbar wird die Anregungsenergie, die zur Fragmentierung führt, vorher an Nachbarmoleküle abgegeben. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Energietransport ist von der Dichte des Wassers abhängig. Bei der Untersuchung des Systems ^{11}C in Wasserdampf konnte $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ nur in Spuren ($< 1\%$) nachgewiesen werden, dagegen betrug die radiochemische Ausbeute in festem Wasser bei 77 K etwa 20 % [14], ähnlich wie in flüssigem Wasser. Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ wäre die Insertion eines ^{11}CH -Radikals in die O-H-Bindung und anschließende Eliminierung des Wasserstoffs am Sauerstoff [43]:



Findet die Eliminierung des H-Atoms am Kohlenstoff statt, ergibt die Insertion Hydroxymethylen, das dann, wie oben beschrieben, in ^{11}CO und H_2 zerfällt oder sich in Formaldehyd umlagert. Unter dem Aspekt, daß bei der Eliminierung des Wasserstoffs am Kohlenstoff ein beträchtlicher Anteil der Anregungsenergie bei diesem verbleibt, würde sich die Wahrscheinlichkeit für die Umlagerung in Formaldehyd erhöhen.

Bei den niedrigsten untersuchten Dosen beträgt die radiochemische Ausbeute von $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ nur etwa 5 %. Da bei diesen Dosen die Radio-lyse noch keine große Bedeutung haben sollte, könnte es sich hier bevorzugt um eine Insertion eines $^{11}\text{CH}_2$ -Radikals in eine O-H-Bindung handeln. Dagegen dürfte die Kombination von $^{11}\text{CH}_3$ mit geringen Mengen von OH-Radikalen zur Bildung des $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ nur wenig beitragen. Höhere Konzentrationen von $^{11}\text{CH}_3$ würden auch einen gewissen Anteil $^{11}\text{CH}_4$ bewirken. Dieses ist aber praktisch nicht vorhanden. Dagegen sollte die Bildung von Methanol durch Reduktion von $^{11}\text{CO}_2$ mit Wasserstoffradikalen [8,14], wegen der bei Raumtemperatur vergleichbaren Mobilität aber geringeren Reaktivität als die OH Radikale, keine Bedeutung haben.

Die Primärausbeute liegt für H^{11}COOH bei etwa 19 %. Dabei könnte es sich mechanistisch um den synchronen Stoß von Kohlenstoff mit 2 Wassermolekülen oder um eine schnelle Folge von zwei sukzessiven Zusammenstößen handeln [8]. Der so entstandene angeregte Komplex stabilisiert sich unter Abgabe von 2 Wasserstoffatomen und durch H-Umlagerung entsprechend Gleichung (19) zu H^{11}COOH .



Obwohl nicht ganz ausgeschlossen werden kann, daß zuerst eine Umlagerung eines H-Atoms und dann erst die Elimination einsetzt, scheint der entgegengesetzte Prozeß (siehe Gleichung 19) wahrscheinlicher zu sein. Von den zwei Möglichkeiten der Elimination in Gleichung (19) wird vermutlich der Weg über den rechts skizzierten Zwischenzustand der bevorzugte sein. Bei der sukzessiven Reaktion muß die Zeitspanne zwischen dem ersten und zweiten Stoß kürzer sein als für die Reaktion von ${}^{11}\text{C}$ mit H_2O unter Bildung eines stabilen Moleküls benötigte Zeit. Die Wahrscheinlichkeit für den synchronen und den sukzessiven Stoß ist abhängig von der Dichte des Mediums. Aus diesem Grunde sollte dieser Mechanismus für die Bildung von H^{11}COOH in flüssigem Wasser nicht auszuschließen sein.

Die bei kleinsten Dosen gefundene ${}^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute von ca. 20 % ist für ein ausschließlich auf Oxidation beruhendes Produkt relativ hoch. Daher konnte ebenfalls, wie oben schon erwähnt, die Reaktion von ${}^{11}\text{C}$ mit 2 Wassermolekülen in Betracht gezogen werden. Der so

gebildete angeregte Komplex geht dann unter Abspaltung von 4 Wasserstoffatomen in $^{11}\text{CO}_2$ über.

Bei der Bildung von $^{11}\text{CH}_4$, das nur in Spuren ($< 0,3 \%$) nachgewiesen werden konnte, handelt es sich vermutlich um beginnende Reduktionsreaktionen durch Wasserstoffradikale. Aber auch der sukzessive Aufbau durch Abstraktion von 4 Wasserstoffatomen sollte nicht ganz ausgeschlossen werden.

Mit Zunahme der Dosis erfolgt die Abnahme der radiochemischen Ausbeute der Produkte mit Ausnahme von $^{11}\text{CO}_2$. Bei höheren Dosen wird $^{11}\text{CO}_2$ fast ausschließlich gebildet, neben geringen Mengen ^{11}CO ($< 1,5 \%$), das bei weiterer Zunahme der Dosis schließlich auch in $^{11}\text{CO}_2$ übergeht.

Eine Erklärung für diesen Befund ist der oxidative Abbau durch die bei der Radiolyse entstehenden OH-Radikale, die im Vergleich zu H-Radikalen schneller reagieren. Die Kurve der radiochemischen Ausbeute der Ameisensäure zeigt ein langgestrecktes Plateau. Dieser Verlauf läßt die Annahme zu, daß der oxidative Abbau zu $^{11}\text{CO}_2$ möglicherweise durch die Reaktion von OH-Radikalen mit $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ zu H^{11}COOH kompensiert wird. Diese Oxidation läßt sich formal durch die Reaktion eines OH-Radikals mit einem Wasserstoff des $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ und anschließender Kombination mit einem zweiten OH-Radikal zu Ameisensäure erklären.

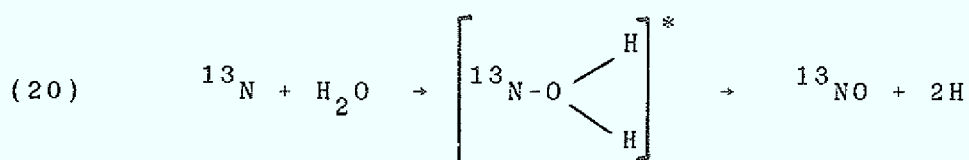
5.2. Produkte und Reaktionsmechanismen bei der Reaktion von ^{13}N mit Wasserdampf

Bei der Untersuchung der Reaktionen von ^{13}N mit Wasser in der Gasphase konnten 5 Produkte nachgewiesen werden:

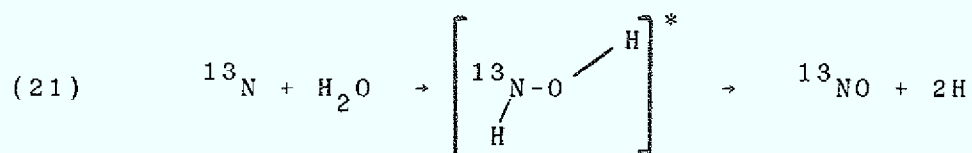
$^{13}\text{NO}_2$, ^{13}NO , ^{13}NNO , ^{13}NN neben geringen Mengen $^{13}\text{NH}_3$.

Bei den kleinsten hier angewendeten Dosen überwiegt die Bildung von ^{13}NO (45,5 %). Da bei diesen Dosen der Einfluß der Radiolyse noch gering ist, kann ^{13}NO als Primärprodukt angesehen werden. Auch der Anstieg der Ausbeute von ^{13}NO mit abnehmender Dosis belegt diese Annahme. Für die Bildung von ^{13}NO gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, ähnlich wie beim Angriff von ^{11}C auf H_2O -Dampf, (vgl. Kap. 5.1.). Im ersten Fall erfolgt der Angriff von

^{13}N am Sauerstoff des Wassermoleküls. Dabei entsteht ein angeregter Komplex, der in ^{13}NO und zwei Wasserstoffatome weiterzerfällt:

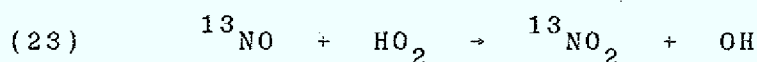
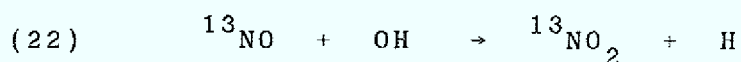


Die zweite Bildungsmöglichkeit ist die Insertion von ^{13}N in die O-H-Bindung und anschließender Zerfall des angeregten Komplexes in ^{13}NO und H_2 :



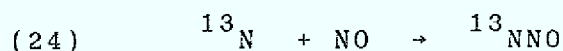
Welche Reaktion überwiegt und von welchem Spinzustand aus bevorzugt Insertionsreaktionen ablaufen, konnte mit den gegebenen analytischen Methoden nicht geklärt werden.

Die Bildung von $^{13}\text{NO}_2$ könnte sich formal durch die Reaktion von ^{13}N mit 2 Wassermolekülen erklären lassen, ähnlich wie bei der Reaktion von ^{11}C in H_2O (vgl. Kap. 5.1.). Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß wegen der geringen H_2O -Moleküldichte und der damit verbundenen relativ großen freien Weglänge die Wahrscheinlichkeit für einen Dreierstoß äußerst gering ist. Somit dürften in der Hauptsache Radikalreaktionen für die Bildung von $^{13}\text{NO}_2$ verantwortlich sein, ähnlich wie im System ^{11}C in H_2O -Dampf. Dafür spricht auch die gegenläufige Tendenz der Ausbeutekurven der Primärprodukte ^{13}NO und $^{13}\text{NO}_2$ in dem Dosisbereich $D^* = 0,1 - 2,5$ eV. Für die Bildung von $^{13}\text{NO}_2$ können folgende Radikalreaktionen in Frage kommen:

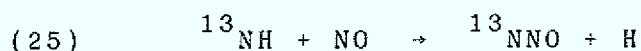


Das Umkippen der Kurve von $^{13}\text{NO}_2$ bei $D^* = 1$ eV dürfte auf die Radiolyseinstabilität von $^{13}\text{NO}_2$ zurückzuführen sein.

Die Bildung der Produkte ^{13}NNO und ^{13}NN weist auf Reaktionen mit makroskopisch vorhandenen N_2 -Verunreinigungen hin. Geringe Anteile des im Wasser gelösten N_2 können trotz mehrmaligem Ausfrieren des Wassers zurückbleiben. Eine weitere Stickstoffquelle ist die Targetinnenwand. Während der Bestrahlung wird der adsorbierte Stickstoff durch Protonenbeschuss freigesetzt und gelangt in den Gasraum, wo er für Reaktionen zur Verfügung steht. Für die Entstehung von ^{13}NNO dürfte hauptsächlich die Radikalreaktion



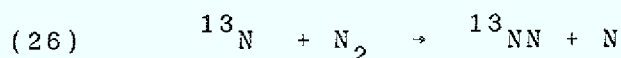
und in geringerem Maße auch die Reaktion



verantwortlich sein.

Für Reaktion (25) beträgt die molare Bildungsenthalpie $\Delta H = -154 \text{ kJ mol}^{-1}$ [51]. ^{13}NH wird über eine Wasserstoffabstraktion gebildet. Der leichte Anstieg der radiochemischen Ausbeute von ^{13}NNO ist durch die bei steigender Dosis gleichzeitige Zunahme von NO zu erklären. NO entsteht bei der Radiolyse von N_2 und H_2O . Der bei der Dosis von $D^* = 1 \text{ eV}$ beginnende Abfall der Kurve dürfte unter anderem durch die geringere Radiolysebeständigkeit von ^{13}NNO im Vergleich zu ^{13}NN bedingt sein.

Für die Bildung von ^{13}NN können zwei Reaktionen in Frage kommen:



Die Reaktion von ^{13}N mit inaktiven molekularem N_2 , die zu ^{13}NN und einem Stickstoffradikal führt, dürfte von beiden die wichtigste sein. Die Reaktion (27) weist eine Bildungsenthalpie von -263 kJ mol^{-1} [35] auf, die für die Abnahme der radiochemischen Ausbeute von ^{13}NNO bei steigender Dosis und der damit verbundenen Zunahme an Wasserstoffradikalen mitverantwortlich sein könnte. Hierzu kommt, daß offenbar bei $D^* \approx 1 \text{ eV}$ die Radiolyseinstabilität der gebildeten Produkte einsetzt. Sind keine N_2 -Verunreinigungen im Target vorhanden, wird ^{13}N wieder durch OH-Radikale zu $^{13}\text{NO}_2$ oxidiert. Abbildung 19 zeigt die radiochemischen Ausbeuten der

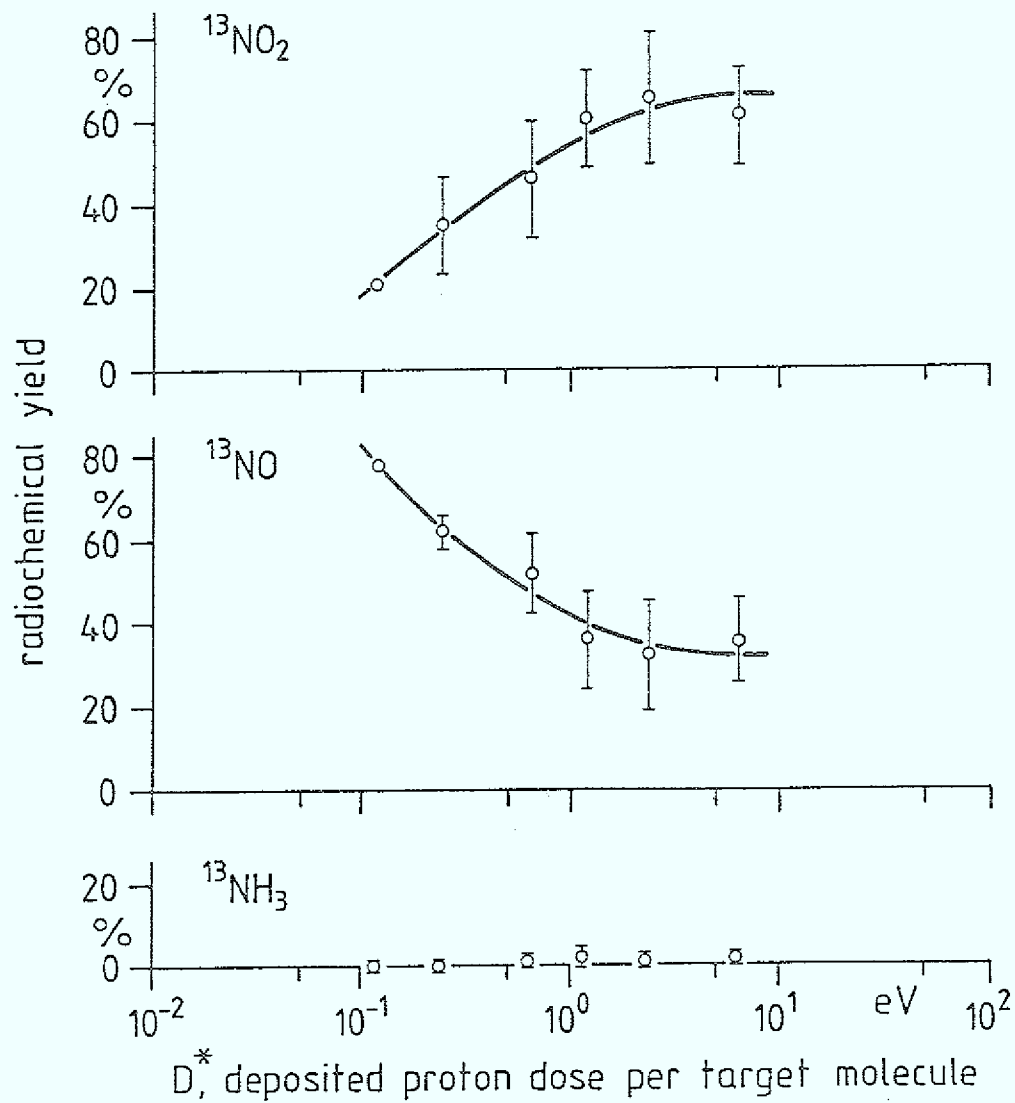


Abb. 19: Radiochemische Ausbeuten des $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$ -Kernrückstoßes in Wasserdampf (22 mbar) bei 295 K, korrigierte Kurve, siehe Text.

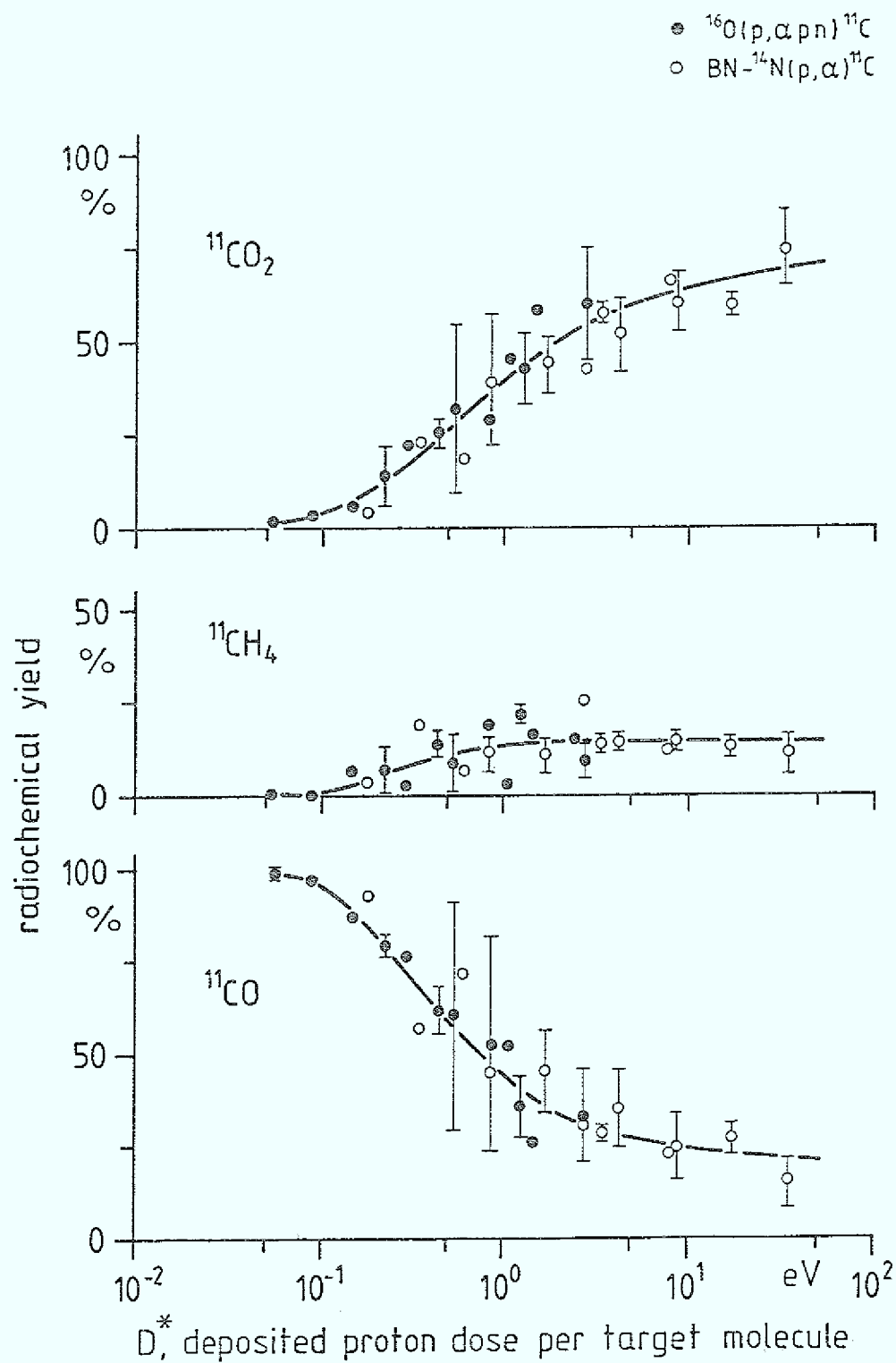
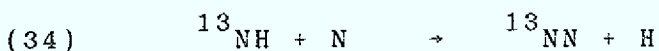
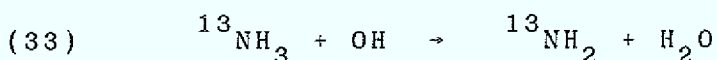
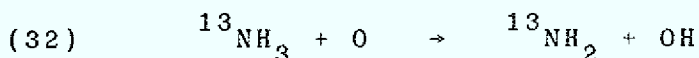
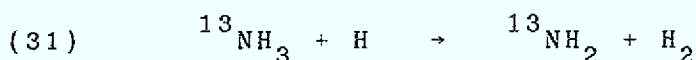
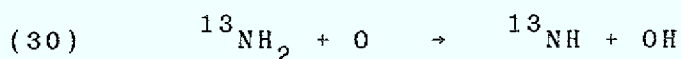
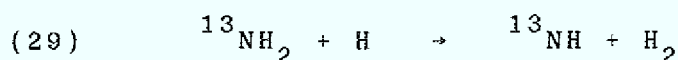
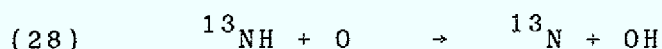


Abb. 20: Radiochemische Ausbeuten nach den Kernreaktionen
 $^{16}\text{O}(p, \alpha pn)^{11}\text{C}$ und $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$ im System $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ (g, 22mbar),
 nach [2, 14, 43]

^{13}N -Produkte nach Abzug der ^{13}NN - und ^{13}NNO -Anteile und nach Renormierung der Ausbeuten von ^{13}NO , $^{13}\text{NO}_2$ und $^{13}\text{NH}_3$ auf 100 %. Dieses Verfahren setzt voraus, daß alle ^{13}N -Spezies statistisch mit H_2O bzw. N -Verunreinigungen reagieren. Sollte eine besondere ^{13}N -Spezies, z.B. ^{13}NH oder $^{13}\text{NH}_2$ bevorzugt mit Stickstoff reagieren, ist diese Korrektur nicht möglich. Daß sie aber relativ zutreffend ist, zeigt der ähnliche Verlauf der Ausbeuten von ^{13}NO und $^{13}\text{NO}_2$ in Abb. 19 im Vergleich zu dem von ^{11}CO und $^{11}\text{CO}_2$ im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ (g) in Abb. 20 aus [2,14,43]. Bei einem später folgenden Phasenvergleich wird die korrigierte Kurve diskutiert, vgl. Kap. 5.5..

Daß $^{13}\text{NH}_3$ nur in geringen Mengen nachgewiesen wurde, ist wahrscheinlich auf folgende Reaktionen zurückzuführen:



5.3. Der Einfluß von NH_3 auf das Produktspektrum von ^{11}C in H_2O (295 K)

Die Durchführung der Bestrahlungsexperimente mit $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischungen diente der Klärung, wie weit der Zusatz von Wasserstoffdonatoren wie z.B. NH_3 (bei Radiolyse) die Ausbeuteverhältnisse der Reaktion von heißem Kohlenstoff 11 in flüssigem Wasser speziell bei höheren Dosen ändert. Die Messungen ergaben, daß im untersuchten hohen Dosisbereich das gesamte Produktspektrum gebildet wird, das man im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ nur im niederen Dosisbereich

findet. Somit ist auch die Ausbeute von $^{11}\text{CO}_2$ geringer als in reinem H_2O bei vergleichbaren Dosen. Die Produktausbeute kann im untersuchten Dosisbereich in erster Näherung als dosisunabhängig angesehen werden. Da es sich um einen relativ hohen Dosisbereich handelt, können die Produkte nicht eindeutig bestimmten Primärprodukten zugeordnet werden. Für die nachgewiesenen Rückstoßprodukte in flüssigen $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischungen können prinzipiell die gleichen Bildungsreaktionen wie für reines Wasser angenommen werden. Durch die Zugabe von NH_3 und durch den damit verbundenen Zuwachs an Wasserstoffradikalen wird die OH-Radikalkonzentration durch Kombinationsreaktionen abgesenkt und somit die Oxidationskraft des Systems im Vergleich zu reinem Wasser verringert. Darüber hinaus führt das Angebot von H in Form von H-Donatoren für Abstraktionsreaktionen bzw. H-Radikale für Kombinationreaktionen zu einer Zunahme von $^{11}\text{CH}-$, $^{11}\text{CH}_2-$ und $^{11}\text{CH}_3$ -Verbindungen. Das hat zur Folge, daß die $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ -Ausbeute zugunsten von $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ und $^{11}\text{CH}_4$ abnimmt. In Abb. 21 ist der Reaktionsverlauf für die Bildung der Primärprodukte schematisch dargestellt (nach [8]). Die Bildung von $^{11}\text{CH}_4$ beruht vermutlich in der Hauptsache auf der Kombination von $^{11}\text{CH}_3$ mit einem H-Radikal und weniger auf Wasserstoffabstraktion aus Nachbarmolekülen.

Die Bildung von $^{11}\text{CO}_2$ in diesem Dosisbereich kann durch radiolytische Oxidation anderer Produkte erklärt werden, aber eventuell auch durch Konservierung des primär gebildeten $^{11}\text{CO}_2$. Der Vergleich der $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute mit der in reinem H_2O und $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ zeigt die abnehmende Oxidationsfähigkeit deutlich. Bei einem NH_3 -Massenanteil von 25 % wird die $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute von fast 100 % auf 60 % zurückgedrängt.

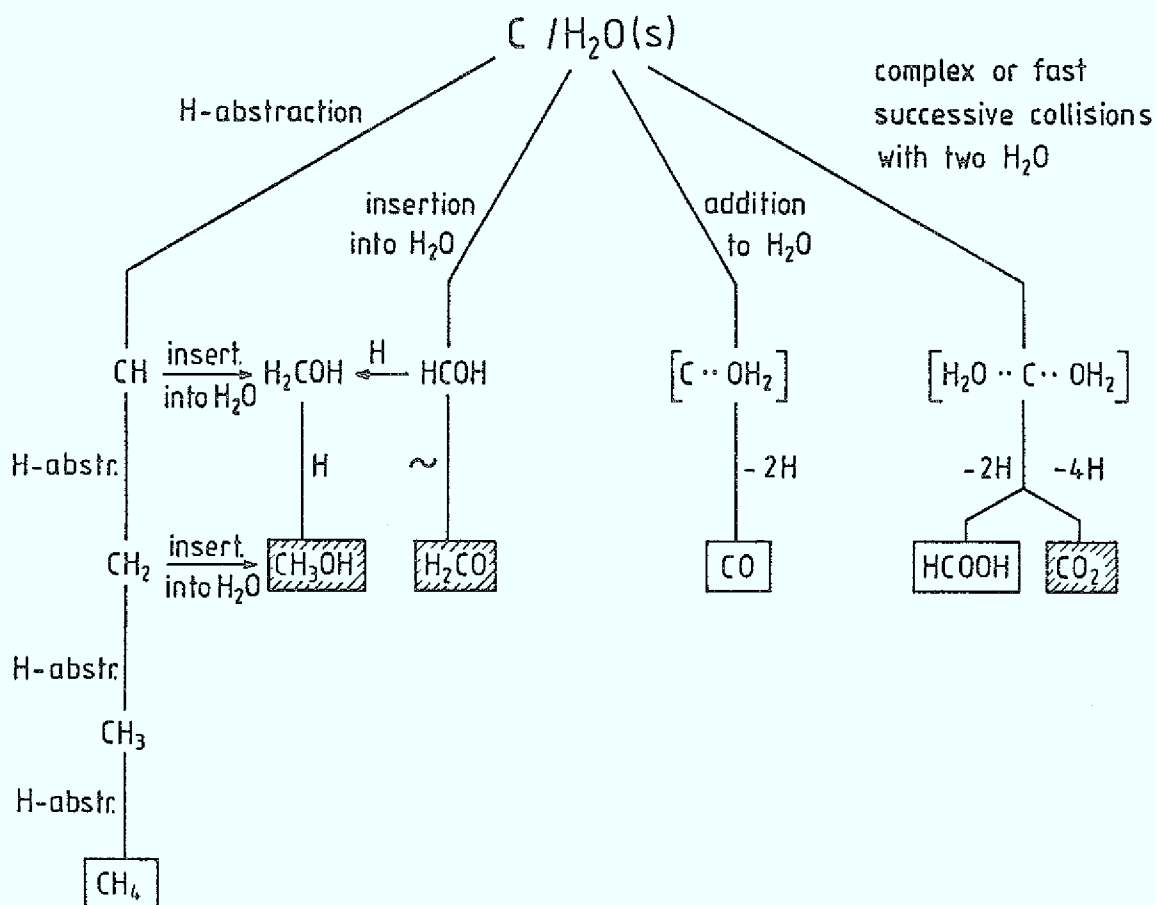


Abb. 21: Übersicht über die Reaktionswege der Bildung der ^{11}C -Primärprodukte in H_2O , nach [8]

5.4. Vergleich der Effekte des ^{11}C -Rückstoßes in bezug auf die drei Aggregatzustände des Wassers

Ein Vergleich der Ergebnisse aus früheren Untersuchungen an den Systemen $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ und $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ [8,13,14,43] mit den Ergebnissen dieser Arbeit zeigt, daß die Primärprodukte der festen Phase ($^{11}\text{CO}_2$, ^{11}CO , H^{11}COOH , $^{11}\text{CH}_2\text{O}$, $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ und evtl. $^{11}\text{CH}_4$) auch in der flüssigen Phase gebildet werden. Dagegen wurde in der Gasphase fast ausschließlich ^{11}CO als Primärprodukt nachgewiesen. In Abb. 22a und 22b ist die Dosisabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute

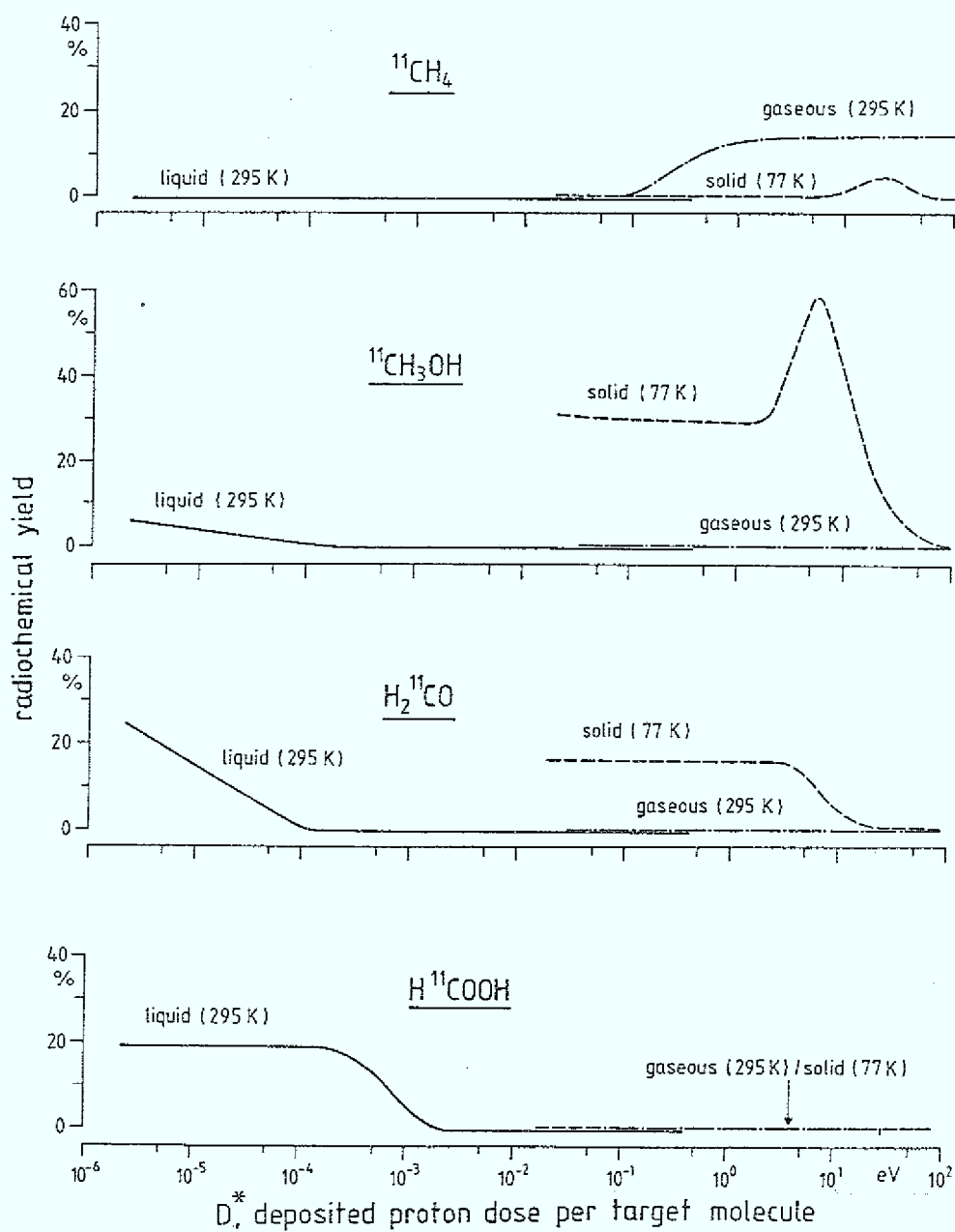


Abb. 22a: Dosisabhängigkeit der Ausbeuten an ^{11}C -Produkten in den drei Aggregatzuständen des Wassers (diese Arbeit und [8,13,14,43])

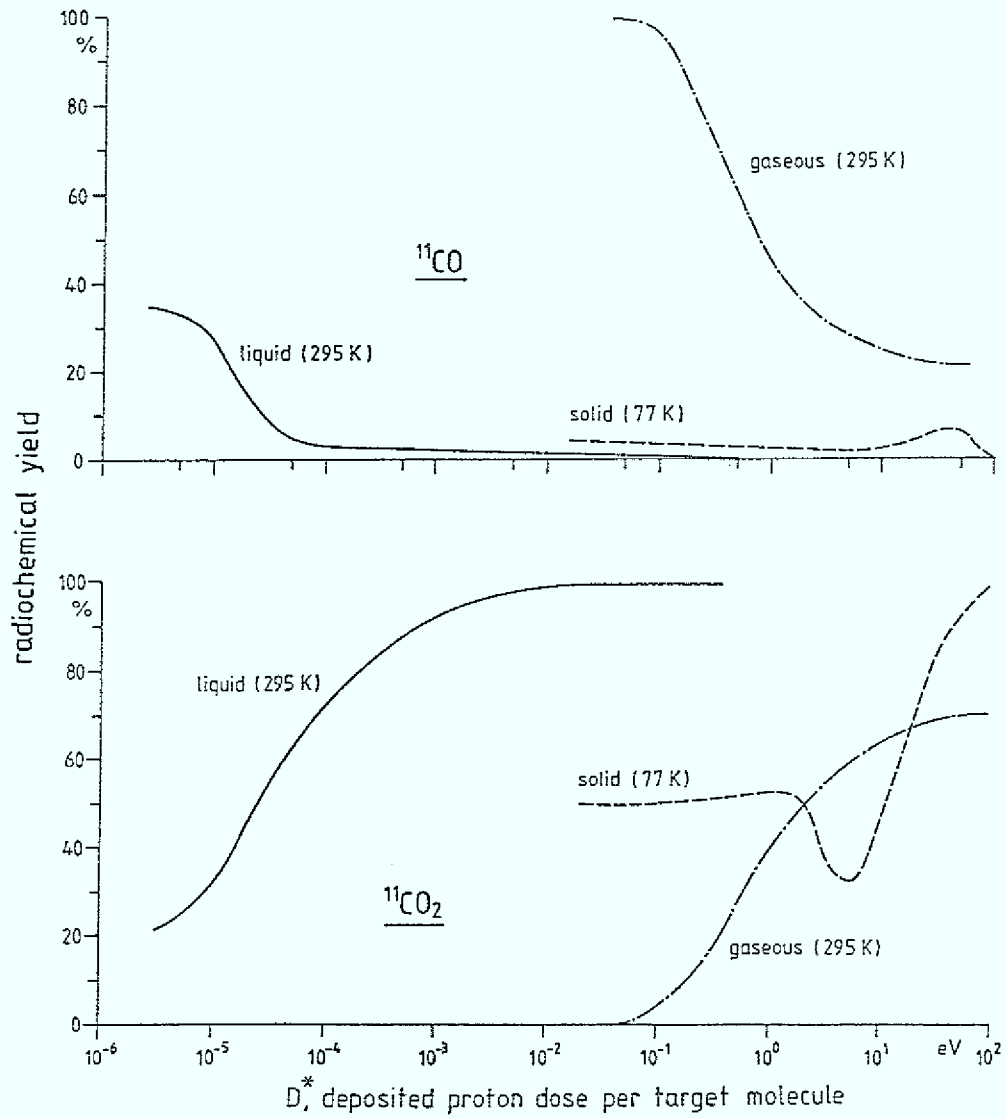


Abb. 22b: Dosisabhängigkeit der Ausbeuten an ^{11}C -Produkten in den drei Aggregatzuständen des Wassers (diese Arbeit und [8,13,14,43])

für alle drei Aggregatzustände aufgetragen. Gut zu erkennen ist die in der flüssigen Phase schon bei sehr kleinen Dosen einsetzende Radiolyse. Dabei wird die Umwandlung der Primärprodukte in der Hauptsache durch die OH-Radikale bestimmt. OH-Radikale besitzen in der flüssigen Phase im Vergleich zur festen Phase eine wesentlich höhere Mobilität und können so ihre hohe Reaktivität voll ausspielen.

Die Ausbeute an $^{11}\text{CO}_2$ beträgt in der festen und flüssigen Phase bei den jeweils kleinsten untersuchten Dosen 39 % bzw. 20 %. In der Gasphase wurden nur 1,7 % nachgewiesen. Diese Tatsache stützt die Annahme, daß für die Bildung von primären $^{11}\text{CO}_2$ in kondensierten Phasen ein synchroner bzw. sukzessiver Stoß mit zwei H_2O -Molekülen verantwortlich ist, wohingegen ein solcher Stoßmechanismus in der Gasphase wegen der geringeren Dichte keine Rolle spielt. Die bei Erhöhung der Dosis einsetzende Bildung von $^{11}\text{CO}_2$ und $^{11}\text{CH}_4$ im gasförmigen System ist auf die Reaktion von ^{11}CO mit radiolytisch erzeugten OH- und H-Radikalen zurückzuführen. Es hat sich gezeigt, daß das Ausbeuteverhältnis $^{11}\text{CH}_4/^{11}\text{CO}_2$ in erster Näherung gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von ^{11}CO mit OH- bzw. H-Radikalen ist [14]. In der flüssigen Phase konnte $^{11}\text{CH}_4$ nur in Spuren (< 0,07 %) nachgewiesen werden. Die Ausbeuten an $^{11}\text{CH}_4$ in der festen Phase sind ebenfalls sehr gering (0,5 %), nur oberhalb von $D^* = 10$ eV zeigt die radiochemische Ausbeute ein leichtes Maximum von ca. 3 %.

Die Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute verläuft ähnlich wie im gasförmigen System, abgesehen davon, daß die gesamte ^{11}C -Aktivität bei höheren Dosen in der flüssigen Phase als $^{11}\text{CO}_2$ vorliegt und der Anstieg der Kurve von einem Plateau aus erfolgt. Dagegen zeigt die $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeutekurve in gefrorenem Wasser besonders im mittleren Dosisbereich einen völlig anderen Verlauf. Im unteren Dosisbereich hat die Kurve einen fast konstanten Wert von etwa 39 %, im mittleren Bereich durchläuft sie ein Minimum, um dann ziemlich schnell auf 100 % anzusteigen. Die Dosisabhängigkeit der $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute ist spiegelbildlich zu der des $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$. Dieses Verhalten deutet auf eine genetische Verknüpfung hin. Nebeling und Rössler [8,13,14] nehmen an, daß die zusätzliche Bildung von $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ in der festen Phase (77 K) auf der Reduktion von $^{11}\text{CO}_2$ durch H-Radikale in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten beruht. ESR-Messungen

zufolge ist die Mobilität von H-Radikalen auch unterhalb von $T = 100$ K noch relativ groß und verschwindet erst bei 4 K vollständig [35,52,53]. Den Abfall der $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ -Ausbeute erklären Nebeling und Rössler mit der Konzentrationszunahme der OH-Radikale und der Temperaturerhöhung im Target infolge der Protonenbestrahlung auf Werte über 90 K bei Protonendosen oberhalb von $D^* = 5$ eV. Eine gewisse Beweglichkeit der OH-Radikale soll schon bei 100 K vorhanden sein [52]. ESR-Messungen ergaben, daß oberhalb von 110 K die Beweglichkeit der OH-Radikale richtig einsetzt [53-55]. Durch Konzentrationszunahme (vgl. Kap. 5.5.) und Temperaturerhöhung kommt wieder die höhere Reaktivität der OH-Radikale zum Tragen und gebildetes $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ wird wieder zu $^{11}\text{CO}_2$ oxidiert. In der flüssigen Phase wird $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ nur zu ca. 5 % gebildet.

In der festen Phase beobachtet man bei kleinen Dosen einen Abfall der primär etwa 6 % betragenden ^{11}CO -Ausbeute auf Werte unter 2 % im mittleren Dosisbereich. Im oberen Dosisbereich steigt die ^{11}CO -Ausbeute kurzfristig leicht an. Im Vergleich dazu nimmt die ^{11}CO -Ausbeute des flüssigen Wassers von einem Anfangswert von ca. 35 % rasch auf 3 % ab, verringert sich danach nur noch langsam und erreicht schließlich bei $D^* \approx 1$ eV den Wert Null. Im gasförmigen System wird bei kleinsten Dosen fast ausschließlich ^{11}CO als Primärprodukt neben etwas $^{11}\text{CO}_2$ gebildet. Bei Zunahme der Dosis nimmt die ^{11}CO -Ausbeute ab. Diese Verarmung an Primärprodukten im Vergleich zur festen und flüssigen Phase ist auf die geringe Möglichkeit der Stoßstabilisierung im gasförmigen System bei kleinen Drücken zurückzuführen, so daß die aus größeren Molekülen bestehenden Primärprodukte fragmentieren.

Sehr unterschiedlich sind die H^{11}COOH -Primärausbeuten in der flüssigen (20 %) und in der festen Phase (1 %). Geht man davon aus, daß im flüssigen und festen System die Bildung von H^{11}COOH und $^{11}\text{CO}_2$ in der Hauptsache über den "Dreierstoß" erfolgt, dann werden ca. 40 % der heißen ^{11}C -Atome im jeweiligen System für die Bildung des Komplexes $[\text{H}_2\text{O}^{11}\text{COH}_2]^*$ verbraucht. Die Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen und anschließende Umlagerung zu H^{11}COOH scheint dann im flüssigen System begünstigt zu sein.

Eine gute Vergleichsmöglichkeit der 3 Systeme hinsichtlich ihres oxidierenden bzw. reduzierenden Charakters bietet Abb. 23. In die-

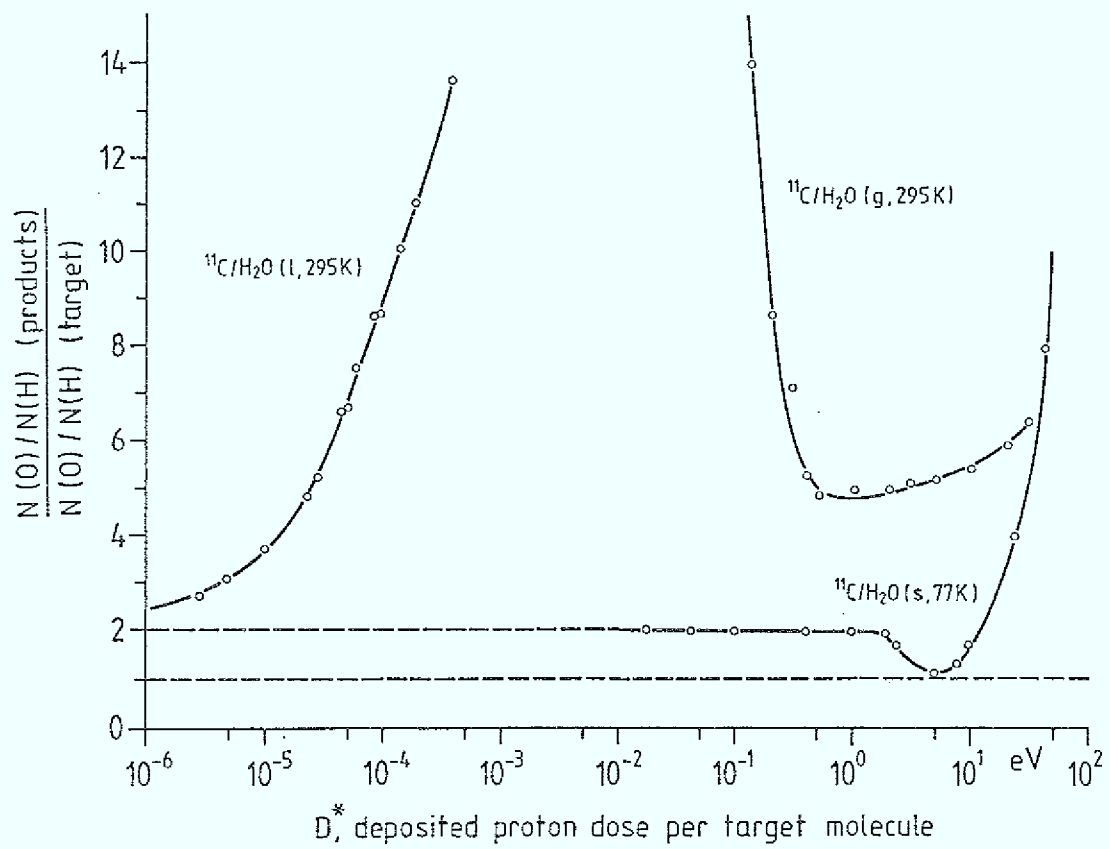


Abb. 23: O/H-Anzahlverhältnis der ^{11}C -Produkte im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ gemittelt über alle Produkte

sem Diagramm ist die Dosisabhängigkeit des O/H-Anzahlverhältnisses gemittelt über alle Produkte bei einer bestimmten Dosis aufgetragen, vgl [8,56]. Dieses O/H-Anzahlverhältnis ist hier auf das O/H-Anzahlverhältnis des Targets H_2O ($= 0,5$) normiert. Der Ordinatenwert von 1 gibt jetzt an, daß im Mittel alle Produkte das gleiche O/H-Anzahlverhältnis wie das Target haben, die Reaktion also statistisch erfolgt und somit keine Reduktion oder Oxidation eingetreten ist. Für die flüssige Phase zeigt die Kurve im unteren Dosisbereich einen leichten Anstieg und geht mit zunehmender Dosis in eine steil ansteigende Gerade über. Dieser steile Anstieg schon bei kleinen Dosen macht die starke Oxidationswirkung der flüssigen Phase deutlich, die in der festen Phase erst bei Dosen von $D^* > 10$ eV vorhanden ist. Das Kurvenminimum der festen Phase ist, wie oben beschrieben, auf die Immobilität der OH-Radikale bei tiefen Temperaturen zurückzuführen. Ein völlig anderer Kurvenverlauf ergibt sich dagegen bei der Untersuchung der Gasphase. Im unteren Dosisbereich überwiegt das Primärprodukt ^{11}CO , das im mittleren bzw. hohen Dosisbereich in $^{11}\text{CO}_2$ und $^{11}\text{CH}_4$ umgebildet wird.

5.5. Vergleich der ^{13}N -Produktausbeuten in bezug auf die drei Aggregatzustände des Wassers

Nachfolgend sollen die Ergebnisse dieser Arbeit mit den Ergebnissen aus früheren Arbeiten [15-17] zum System $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}$ verglichen werden. In der festen und flüssigen Phase muß $^{13}\text{NH}_3$ als Primärprodukt bei den jeweils kleinsten untersuchten Dosen angesehen werden, (s. Abb. 24). Die steigende Ausbeute von $^{13}\text{NH}_4^+$ in der festen Phase erklärt sich durch die auch noch bei tiefen Temperaturen vorhandene Mobilität der H-Radikale (im Gegensatz zu der der OH-Radikale). Dafür spricht auch die nur in der festen Phase beobachtete intermediäre Bildung von Hydroxylamin. Bei höheren Dosen steigt die Konzentration der Stickstoffspezies und der radiolytischen OH-Radikale, so daß Reaktionen auch ohne weitreichende Diffusion ablaufen können. Das Kriterium der Mobilität verliert an Bedeutung; die OH-Radikale konkurrieren mit den H-Radikalen um die ^{13}N -Verbindungen und "gewinnen" meist wegen ihrer höheren Reaktivität. Hinzu kommt bei höheren Dosisleistungen auch eine gewisse Temperaturerhöhung über $T = 100$ K hinaus. Hierdurch wird die Immobilität der OH-Radikale teilweise aufgehoben, was zu einer Abnahme von $^{13}\text{NH}_4^+$ führt, (vgl. Kap. 5.4.). Dagegen dominieren in der

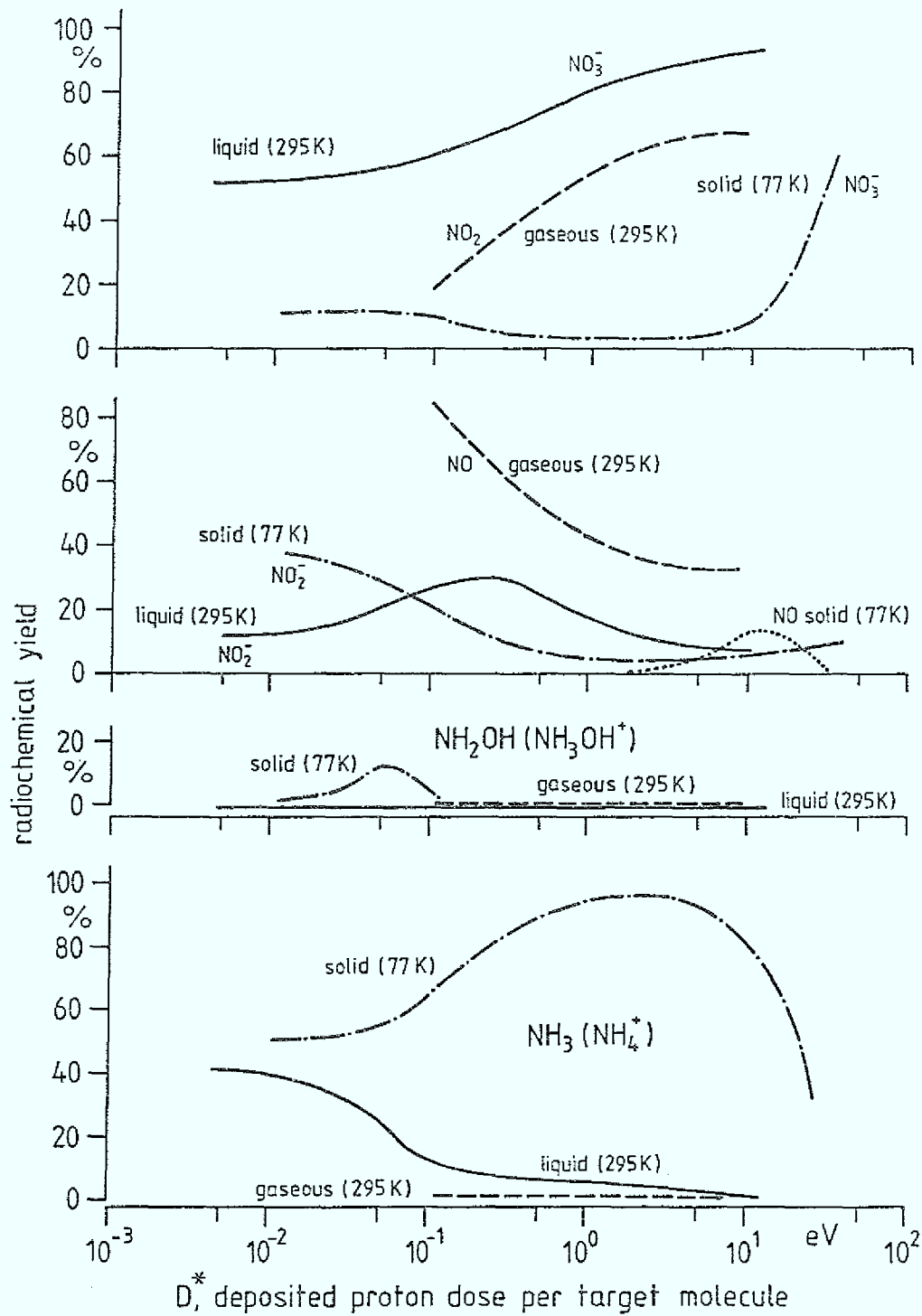


Abb. 24: Vergleich der radiochemischen Ausbeuten der ^{13}N -Produkte für die drei Aggregatzustände des H_2O (diese Arbeit und [15-17])

flüssigen Phase (298 K) die OH-Radikale und führen bei Dosiserhöhung relativ schnell zu einer Abnahme der $^{13}\text{NH}_4^+$ -Ausbeute. In der Gasphase ist $^{13}\text{NH}_3$ nur in geringen Mengen nachweisbar, (siehe Kap. 5.2.).

Die radiochemische Ausbeute von $^{13}\text{NO}_3^-$ in der festen Phase beträgt im unteren Dosisbereich etwa 9 %. Im mittleren Dosisbereich hat die Kurve ein breites Minimum. Bei hohen Dosen liegt fast die gesamte ^{13}N -Aktivität in Nitratform vor. Es wird angenommen, daß die Bildung von $^{13}\text{NO}_3^-$ vorrangig über $^{13}\text{NO}_2$ verläuft. Beim Auftauen des Targets reagieren die OH-Radikale u.a. mit $^{13}\text{NO}_2$ zu H^{13}NO_3 . In der flüssigen Phase liegt $^{13}\text{NO}_3^-$ bei kleinen Dosen schon zu etwa 51 % vor und erreicht bei der höchsten Dosis einen Wert von ca. 92 %. $^{13}\text{NO}_3^-$ ist in der festen und flüssigen Phase das Produkt mit der höchsten Oxidationsstufe des Stickstoffs (V). Das mit $^{13}\text{NO}_3^-$ vergleichbare höchste Oxidationsprodukt in der Gasphase ist $^{13}\text{NO}_2$ mit der Oxidationsstufe (IV). Beide sind in der jeweiligen Phase Oxidationsprodukte. Somit ist auch der Anstieg von NO_2 in der Gasphase gut zu verstehen.

Ein weiteres Primärprodukt der festen und flüssigen Phase ist $^{13}\text{NO}_2^-$. Der relativ steile Abfall der Ausbeutekurve bei kleinen Dosen und der leichte Anstieg bei hohen Dosen in der festen Phase ist genau wie im Falle von $^{13}\text{NO}_3^-$ auch auf die unterschiedliche Beweglichkeit der H- bzw. OH-Radikale zurückzuführen. In der flüssigen Phase zeigt die radiochemische Ausbeute an $^{13}\text{NO}_2^-$ im mittleren Dosisbereich ein Maximum bei etwa 30 %. Verantwortlich für diesen Anstieg ist der oxidative Abbau von $^{13}\text{NH}_4^+$ zu $^{13}\text{NO}_2^-$. Bei weiterer Dosiserhöhung wird $^{13}\text{NO}_2^-$ zu $^{13}\text{NO}_3^-$ oxidiert. Als analoges Produkt zu $^{13}\text{NO}_2^-$ (in der Gasphase) kann ^{13}NO angesehen werden. ^{13}NO und $^{13}\text{NO}_2^-$ sind Primärprodukte, und ihre Oxidationszahl unterscheidet sich nur um eine Einheit. Der in der festen Phase intermediäre Anstieg der ^{13}NO -Ausbeute bei $D^* \approx 10$ eV dürfte auf den oxidativen Abbau des $^{13}\text{NH}_4^+$ zurückzuführen sein. Im Gegensatz zum Primärprodukt ^{13}NO der Gasphase ist ^{13}NO in der festen Phase ausschließlich auf Radiolyse von $^{13}\text{NH}_3$ ($^{13}\text{NH}_4^+$) zurückzuführen.

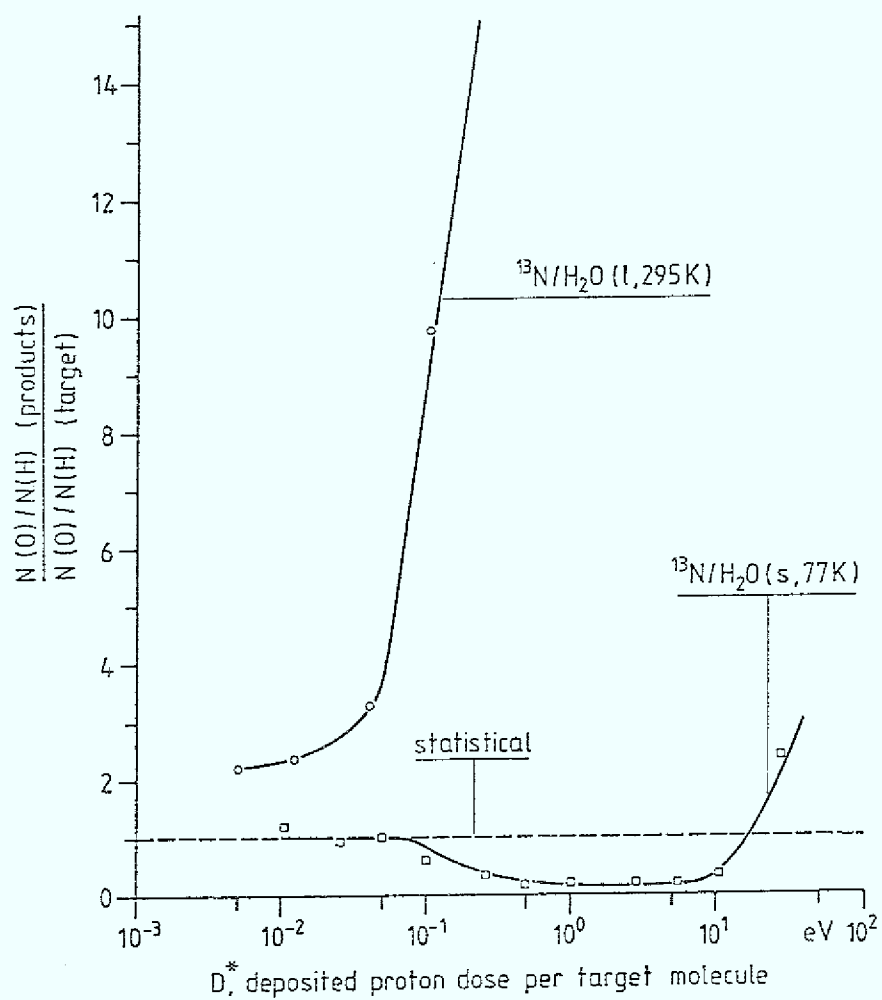


Abb. 25: O/H-Anzahlverhältnis der ^{13}N -Produkte im System $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}$ gemittelt über alle Produkte

In Abb. 25 ist für 2 Aggregatzustände die Dosisabhängigkeit des O/H-Anzahlverhältnisses gemittelt über alle Produkte bei einer bestimmten Dosis aufgetragen, wie bereits in Abb. 23 für das System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}$. Das starke Oxidationspotential der flüssigen Phase ist in der fast senkrecht ansteigenden Geraden bei $D^* \approx 10^{-1}$ eV gut zu erkennen. Dagegen überwiegen die Oxidationsprodukte in der festen Phase erst bei einer Dosis von $D^* \approx 30$ eV. Der Kurvenverlauf unter dem statistischen Wert 1 erklärt sich durch die Immobilität der OH-Radikale bei tiefen Temperaturen. Das O/H-Anzahlverhältnis für die Gasphase konnte wegen der nur geringen Ausbeute an $^{13}\text{NH}_3$ (vgl. Kap. 5.2.) nicht in das Diagramm eingezeichnet werden.

6. ABSCHLIESSENDER ÜBERBLICK

Die chemischen Reaktionen von heißem Kohlenstoff 11 mit flüssigem Wasser und flüssigen $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischungen im Massenverhältnis 3:1, sowie von heißem Stickstoff 13 mit Wasserdampf wurden bei 295 K untersucht. ^{11}C wurde über die Kernreaktionen $^{16}\text{O}(\text{p}, \alpha \text{n}) ^{11}\text{C}$ und $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha) ^{11}\text{C}$, ^{13}N über den Kernprozeß $^{16}\text{O}(\text{p}, \alpha) ^{13}\text{N}$ erzeugt. Als

Partikelbeschleuniger dienten das Zyklotron JULIC des Instituts für Kernphysik und das Kompaktzyklotron CV 28 am Institut für Festkörperforschung der KFA. Die die Kernreaktionen begleitende radiolytische Veränderung der Produktausbeuten mit der Strahlendosis wurde für die drei Systeme $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(\text{l})$ und $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ jeweils in den Dosisbereichen $D^* = 2,8 \cdot 10^{-3}$ bis 0,28 eV, $D^* = 2,2$ bis 32 eV und $D^* = 0,13$ bis 6,2 eV untersucht. Der Nachweis der ^{11}C - und ^{13}N -Kernrückstoßprodukte erfolgte mit Hilfe der Radio-Gaschromatographie auf Porapak-Q und -T Säulen.

Die Produkte im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ beschränkten sich auf $^{11}\text{CO}_2$ als Hauptprodukt mit 98 - 100 % und etwas ^{11}CO mit max. 1,5 % radiochemischer Ausbeute. Die Ausbeutekurven schließen sich gut an die Ergebnisse des früher von Stenström untersuchten niedrigen Dosisbereiches von $D^* = 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ eV an. Im mittleren bis hohen Dosisbereich wirkt sich die Oxidation aller Kohlenstoffverbindungen durch die sehr reaktiven OH- und evtl. auch HO_2 -Radikale aus.

Im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3(\text{l})$ wurden dagegen auch bei hohen Strahlendosen sechs Produkte ($^{11}\text{CO}_2$, ^{11}CO , H^{11}COOH , $^{11}\text{CH}_2\text{O}$, $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ und $^{11}\text{CH}_4$) gefunden, von denen die letzten vier in reinem Wasser nur bis $D^* < 10^{-4}$ eV stabil sind. NH_3 wirkt bei Bestrahlung als Donator für H-Radikale, die die OH-Spezies neutralisieren und somit die Produkte vor der Oxidation zu $^{11}\text{CO}_2$ schützen.

Bei der Untersuchung des Systems $^{13}\text{N}/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ wurden fünf Produkte nachgewiesen: $^{13}\text{NO}_2$, ^{13}NO , ^{13}NN , ^{13}NNO und wenig $^{13}\text{NH}_3$. Die Bildung von ^{13}NN und ^{13}NNO ist auf in Spuren vorhandenen Verunreinigungen

gungen insbesondere durch N_2 zurückzuführen. Bei kleinsten Dosen ist ^{13}NO mit mehr als 45 % das Hauptprodukt und wird bei fortschreitender Radiolyse von $^{13}NO_2$ und bei höheren Dosen von $^{13}NNab$ abgelöst.

Die vorliegenden Untersuchungen schließen eine Lücke in den bisher bekannten Daten über die chemischen Effekte des Kernrückstoßes von ^{11}C und ^{13}N in H_2O . Sie ermöglichen einen Vergleich der Reaktionen in den drei Aggregatzuständen des H_2O . Es zeigt sich, daß die Produktspektren in regelmäßiger Weise von Konzentration und Beweglichkeit der wichtigsten Radikale H und OH abhängen. Die bei kleinsten Dosen gefundenen "heißen" Primärprodukte in der Gasphase sind einfache Sauerstoffverbindungen: ^{11}CO und ^{13}NO , die wahrscheinlich über direkten Angriff am Sauerstoff des Wassermoleküls und anschließende Elimination von H gebildet werden. Die Reaktionen sind von Interesse für die in der wasserdampfreichen Koma der Kometen ablaufenden chemischen Wechselwirkungen mit dem Sonnenwind. In der flüssigen und insbesondere der festen Phase besteht das Primärproduktspektrum aus einer Vielzahl von Kohlen- und Stickstoffverbindungen mit hohem bis niedrigem Oxidationszustand: ^{11}CO , $^{11}CO_2$, $^{11}CH_2O$, $^{11}CH_3OH$, $H^{11}COOH$, $^{11}CH_4$, $^{13}NH_3$, ^{13}NO , $H^{13}NO_2$, $^{13}NO_2$ und $H^{13}NO_3$. Diese hohe Variabilität der Produktbildung ist von Interesse für den abiotischen Aufbau organischen Verbindungen durch heiße Stoßreaktionen in extraterrestrischem Material.

Im Hinblick auf die Herstellung von Vorläufern für die Synthese von Radiopharmaka erscheint besonders das System $^{11}C/H_2O-NH_3(l)$ interessant. In ihm werden auch bei Bestrahlungsbedingungen, wie sie zur Herstellung von Aktivitäten zur nuklearmedizinischen Anwendung notwendig sind, noch die interessanten Produkte $^{11}CH_2O$ und $^{11}CH_3OH$ gebildet. Das feste System Wasser-Ammoniak dürfte nach dem hier im Hinblick auf das reine H_2O durchgeführte Phasenvergleich allerdings noch höhere Strahlendosen vertragen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

1. G. Stöcklin, Chemie heißer Atome, Verlag Chemie, Weinheim (1969)
2. K. Rössler, in: The Atmospheres of Saturn and Titan, ESA-Special Report SP 241 (1985) 175
3. W.D. Watson, Rev. Mod. Phys. 48 (1976) 513
4. M. Winnewisser, G. Winnewisser, Phys. Bl. 39 (9) (1983) 389
5. M. Winnewisser, Chemie in unserer Zeit, 8 (1) (1984) 54
6. W.W. Duley, D.A. Williams, Interstellar Chemistry, Academic Press, London 1984
7. K. Rössler, Chemical interactions of solar wind with cometary nuclei and comae, Adv. Space Res. 6 (1987), im Druck
8. K. Rössler, Rad. Effects 9 (1986) 21
9. F. Cacace, A.P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5301
10. G. Stöcklin, H. Stangl, D.R. Christman, J.B. Cumming, A.P. Wolf, J. Phys. Chem. 67 (1963) 1735
11. K. Rössler, in: Proceedings ESA Workshop on Comet Nucleus Sample Return Mission, ESA-SP-249 (1986) 161
12. T. Stenström, Dissertation, Universität Uppsala (Schweden) 1970, 190p.
13. K. Rössler, H.-J. Jung, B. Nebeling, Adv. Space Res. 4 (12) (1984) 83
14. B. Nebeling, Diplomarbeit Universität zu Köln 1985, Report-Jül-1973 (Februar 1985), 71 p.
15. R.S. Tilbury, J.R. Dahl, Rad. Res. 79 (1974) 22
16. J.H. Chasko, M.Sc. - Thesis (Diplomarbeit), University of California, Davis 1982
17. K. Rössler, K. Schurwanz, Report-Jül-1990 (April 1985), 52p.
18. K.H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie, Weinheim 1980
19. D.M. Yost, L.N. Ridenour, K. Shinohara, J. Chem. Phys. 3 (1935) 133
20. in: G.R. Choppin, J. Rydberg, Nuclear Chemistry - Theory and Applications, Pergamon Press, Oxford 1980
21. K. Lande, Ann. Rev. Nucl. Particle Sci. 29 (1979) 395

22. M.M. Terpogossian, M.E. Raichle, B.E. Sobel, Spektrum der Wissenschaft 12 (1980) 121
23. W. Vaalburg, A. Steenhoek, A.M.J. Paans, R. Peset, S. Reiffers, M.G. Wodring, J. Lab. Comp. Radiopharm. 18 (1981) 303
24. G.T. Bida, T.J. Ruth, A.P. Wolf, Radiochem. Acta 27 (1980) 181
25. W.W. Jacobs, D. Bodansky, D. Chamberlin, D.L. Oberg, Phys. Rev. C9 (1974) 2134
26. G. Albouy, J.-P. Cohen, M. Gusakov, N. Poffe, H. Sergolle, L. Valentin, Phys. Lett. 2 (1962) 306
27. K.A. Keller, J. Lange, H. Münzel, G. Pfennig, Landolt-Börnstein Vol. 5, Q-Values and Excitation Functions of Nuclear Reactions, Part B, Excitation Function for Charges Particle Induced Nuclear Reactions, Springer Verlag, Berlin 1973
28. R.A. Ferrieri, A.P. Wolf, Radiochim. Acta 34 (1983) 69
29. A.P. Wolf, C.S. Redvanly, Int. J. Appl. Rad. Isotopes 28 (1977) 29
30. W.F. Libby, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2523
31. J.B. Marion, F.C. Young, Nuclear Reaction Analysis, North Holland Publ., Amsterdam 1968, 140
32. C.A. Jones, W.S. Koski, J. Am. Chem. Soc. 197 (1981) 67
33. A.P. Wolf, in Adv. Phys. Org. Chem., V. Gold (Hrsg.), Academic Press, New York 1964, Bd. 2, 201
34. R. Wolfgang, Progress in Reaction Kinetics, G. Porter (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford 1965, Bd. 3, 97
35. I.A. Taub, K. Eiben, J. Chem. Phys. 49 (1968) 2499
36. G. Nilsson, P. Pagsberg, Chem. Phys. Letters 74 (1980) 119
37. J.W. Warman, J. Eden, M. Zhou-Lei, Radiat. Phys. Chem. 23 (1984) 37
38. L. Aldea, W. Bräutigam, R. Brings, C. Mayer-Böricke, J. Reich, P. Wucherer, Status of JULIC, Institut für Kernphysik der Kernforschungsanlage Jülich (September 1981)
39. J. Hemmerich, R. Hölzle, W. Kogler, Kerntechnik 2 (1977) 67
40. J.F. Ziegler, Handbook of Stopping Cross-Sections, Pergamon Press, New York (1980) Bd. 5
41. vgl. M.v. Ardenne, Tabellen zur angewandten Physik, Bd. I, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962

42. S.N. Ahmed, M.L. McKee, P.B. Shevlin, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 3942
43. B. Nebeling, K. Rössler, G. Stöcklin, Radiochim. Acta 38 (1985) 15
44. M.J.J. Frisch, R. Krishnan, J.A. Pople, J. Phys. Chem. 85 (1981) 1467
45. G.F. Adams, G.D. Bent, R.J. Bartlett, G.D. Purvis, J. Chem. Phys. 75 (1981) 834
46. L.B. Harding, H.B. Schlegel, R. Krishnan, J.A. Pople, J. Phys. Chem. 84 (1980) 3394
47. J.D. Goddard, H.F. Schaefer, J. Chem. Phys. 70 (1979) 5117
48. C.-F.P. Pau, W.J. Hehre, J. Phys. Chem. 86 (1982) 1252
49. J.D. Goddard, Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer, J. Chem. Phys. 75 (1981) 3459
50. W. Forst, J. Phys. Chem. 87 (1983) 4489
51. R.K. Hanson, S. Salimian, in Combustion Chemistry, W.C. Gardiner, Jr. (Hrsg.), Springer Verlag, New York 1984, 361
52. A. Płonka, E. Szajdzinska-Pietek, J. Kroh, Rad. Phys. Chem. 23 (1984) 583
53. D. Timm, J.E. Willard, J. Phys. Chem. 73 (1969) 403
54. G.H. Dibdin, Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 2098
55. M.C.R. Symons, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 14 (1980) 675
56. B. Nebeling, K. Rössler, G. Schmitz, Radiation stability of organic matter in liquid and frozen H₂O, NH₃ and water-ammonia mixtures, Adv. Space Res. 6 (1987), im Druck

