



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

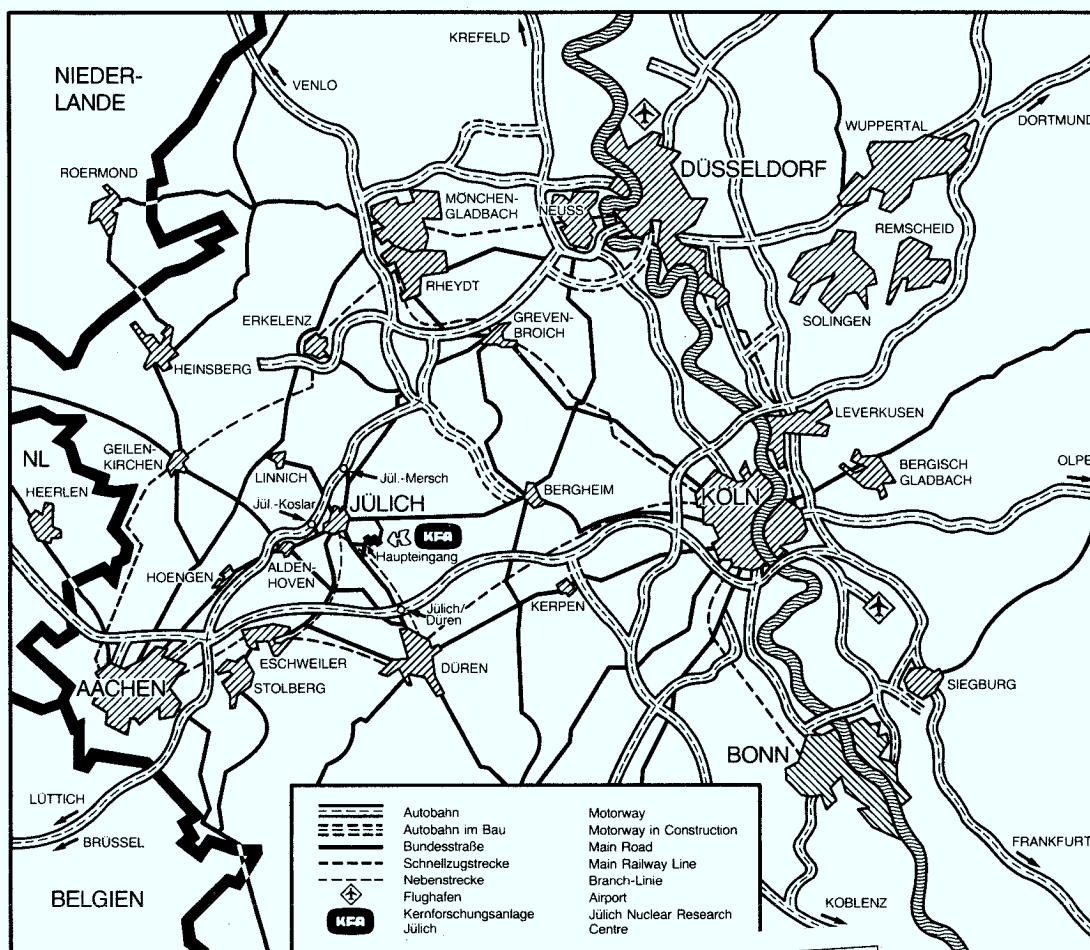
Institut für Chemie 1: Nuklearchemie

**Reaktionen von ^{11}C -Rückstoßatomen
in den Systemen
 $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ und NH_3-CH_4**

von

Bruno Nebeling

Jül - 2245
November 1988
ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr.2245

Institut für Chemie 1: Nuklearchemie Jül-2245

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Reaktionen von ^{11}C -Rückstoßatomen
in den Systemen
 $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ und NH_3-CH_4**

von

Bruno Nebeling

D 38 (Diss. Uni. Köln)

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Zur Chemie heißer Atome	1
1.2. Energieverlust und Ladungszustand von Rückstoß- ^{11}C	4
1.3. Chemische Reaktionen von atomarem Kohlenstoff mit einfachen anorganischen und organischen Substraten	7
1.3.1. Nicht-nukleare Methoden zur Untersuchung der Reaktionen von atomarem Kohlenstoff in der Gasphase und in der festen Phase	7
1.3.2. Reaktionen von nukleogenen ^{11}C -Atomen in der Gasphase	10
1.3.3. Reaktionen von nukleogenen ^{11}C -Atomen in der kondensierten Phase	13
1.4. Problemstellung	14
2. EXPERIMENTELLES	17
2.1. Materialien	17
2.2. Konstruktion der Gasmischkammer	17
2.3. Erzeugung von Kohlenstoff-11	17
2.4. Konstruktion der Zyklotrontargets	23
2.4.1. Gastarget für die Erzeugung von ^{11}C	24
2.4.2. Target für die Erzeugung von ^{11}C in H_2O und H_2O - NH_3 -Mischungen bei 77 K	23
2.5. Abschätzung der Proben temperatur	26
2.6. Bestrahlungsbedingungen und Dosisberechnung	27
2.7. Aktivitätsbilanz	30
2.8. Präparation und Aufarbeitung der bestrahlten Proben	30
2.9. Radiochromatographie	32
2.9.1. Gaschromatographie	32
2.9.2. Flüssigchromatographie (HPLC)	37
3. VERSUCHSERGEBNISSE	39
3.1. Rückstoßexperimente in binären Gasmischungen	39
3.1.1. Dosisabhängigkeit der radiochemischen ^{11}C -Produktausbeuten in gasförmigen H_2O - NH_3 -Gemischen	39
3.1.2. Dosisabhängigkeit der radiochemischen ^{11}C -Produktausbeuten in gasförmigen H_2O - CH_4 -Gemischen	45



3.1.3.	Dosisabhängigkeit der radiochemischen ^{11}C -Produkt- ausbeuten in gasförmigen $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -Gemischen	51
3.1.4.	Druckabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der ^{11}C -Produkte in gasförmigen $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -Gemischen	59
3.2.	^{11}C -Produktausbeuten in gasförmigen ternären $\text{H}_2\text{O-}$ $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -Gemischen	62
3.3.	Dosisabhängigkeit der radiochemischen ^{11}C -Produkt- ausbeuten in festem H_2O bei 77 K	64
3.4.	Dosisabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der ^{11}C -Produkte im festem binären $\text{H}_2\text{O-NH}_3$ -System bei 77 K	66
4.	DISKUSSION	69
4.1.	Bildungsmechanismen der ^{11}C -Primärprodukte in den gasförmigen Systemen $\text{H}_2\text{O-NH}_3$, $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ und $\text{NH}_3\text{-CH}_4$	69
4.2.	Abschätzung der relativen Reaktivität von Rückstoß- kohlenstoff-11 gegenüber H_2O , CH_4 und NH_3	75
4.3.	Einfluß der begleiteten Radiolyse auf die primären ^{11}C -Rückstoßprodukte	79
4.4.	Bildungsmechanismen der ^{11}C -Produkte in festem H_2O und in einer $\text{H}_2\text{O-NH}_3$ -Mischung bei 77 K	84
4.5.	Bedeutung der Ergebnisse für die kosmische Chemie	87
5.	ZUSAMMENFASSUNG	89
6.	LITERATURVERZEICHNIS	92
7.	ANHANG	98

1. EINLEITUNG

1.1 Zur Chemie heißer Atome

Die Chemie heißer Atome befaßt sich mit der Untersuchung chemischer Reaktionen von Atomen oder Ionen hoher kinetischer Energie (zur Übersicht s. [1,2]). Der Begriff "heiß" bezieht sich im allgemeinen auf kinetische Energien im Bereich von etwa 1 eV bis zu einigen 10 eV. Oberhalb dieser Energie werden chemische Reaktionen sehr unwahrscheinlich.

Neben den leicht darzustellenden positiven Ionen mit beliebiger Energie bietet die Methode der gekreuzten Atom- und Molekularstrahlen die beste Möglichkeit, kinetische Prozesse unter Einzelstoßbedingungen zu studieren. Die hoch entwickelten Techniken zur Erzeugung von gekreuzten Atom- und Molekularstrahlen mit definierten Geschwindigkeiten im Ultraschallbereich eröffnen neue Dimensionen der Reaktionskinetik [3-6]. Durch Kernumwandlungen entstehen ebenfalls energetisch ausgezeichnete Atome oder Ionen deren hohe kinetische Primärenergien oft bis in den MeV-Bereich reichen. Zur Erzeugung heißer Kohlenstoff- und Stickstoff-Rückstoßatome fanden insbesondere die Kernreaktionen mit geladenen Zyklotronpartikeln breite Anwendung [7].

Hierbei standen besonders die Hochenergiereaktionen von Kohlenstoffatomen im Mittelpunkt des Interesses, da die Kernrückstoßmethode eine einfache Möglichkeit bietet, die Reaktionen heißer Kohlenstoffatome unter vielfältigen Bedingungen zu studieren. Die in den 50iger Jahren überwiegend angewandte Reaktorreaktion $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ wurde wegen der begleitenden Radiolyse aufgrund der hohen Bestrahlungsdosen in den 60iger Jahren durch mit geladenen Teilchen induzierte Kernreaktionen (s.u. Tab. 6) ersetzt. Aus dieser Zeit stammen die umfangreichen Ergebnisse und mechanistischen Studien über die Chemie von Kohlenstoffatomen in statu nascendi, die die wesentlichen Voraussetzungen für den heutigen Kenntnisstand lieferten. Erste zusammenfassende Darstellungen über die

Chemie heißer Kohlenstoffatome gaben Wolf [8,9,11] und später Wolfgang [10]. Die erste umfassende Darstellung über das Gesamtgebiet der "Chemie heißer Atome" durch Stöcklin [2] erschien 1969.

Eine Anwendung der Chemie heißer Atome gilt u.a. der Produktion von Synthesevorläufern für Radiopharmaka, die kurzlebige Positronenstrahler wie ^{11}C und ^{13}N enthalten. Insbesondere hat das Interesse für die Herstellung und die medizinische Anwendung von ^{11}C -markierten Verbindungen seit der Entwicklung der Positronenemissionstomographie für die medizinische Funktionsdiagnostik erheblich zugenommen (zur Übersicht siehe [12,13]). Einen interessanten neuen Aspekt stellen die Reaktionen im stellaren und interstellaren Raum dar [14,15].

Energetische Partikel, Atome oder Ionen, die für heiße Reaktionen in Betracht zu ziehen sind, treten nämlich auch im Sonnenwind und in Flares sowie in Strahlungsgürteln von Planeten auf. Weitere Quellen für heiße Spezies sind neben der kosmischen Strahlung unter anderem beschleunigte Partikel in Turbulenzen und Stoßwellen im interstellaren Medium [16-19]. Die bisher in interstellaren Wolken beobachteten Moleküle (s. Tab. 1) werden bislang durch Ionen-Molekül Reaktionen in der Gasphase erklärt, wobei auch komplexe Reaktionen an Staubkörnern zur Erklärung herangezogen werden [20-23]. Heiße Reaktionen energetischer Spezies mit neutralen Molekülen sollten bevorzugt in dichteren Medien wie in den äußeren Atmosphären von Planeten oder in der Koma von Kometen zu beobachten sein [24,25]. Die molekulare Zusammensetzung der Koma des Kometen Halley wurde mittels Massenspektrometrie bestimmt. Wasser bildet mit 80 % den Hauptanteil neben 10 % Kohlenmonoxid und 3 % Kohlendioxid. Der Methananteil beträgt 2,5 % und der Ammoniakanteil 1,5 %. Blausäure wurde zu 0,1 % bestimmt [26]. Die Wechselwirkung von energetischen Ionen mit kondensierter Materie, z.B. Kometenkernen oder mit Staubkörnern, die aus einem Mantel gefrorener Gase aus Wasser,

Ammoniak, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Methan etc. umgeben sind [27-29], wird wegen der schnellen Neutralisation im Festkörper vorwiegend durch Atom-Molekül Reaktionen beschrieben werden können [30]. Hier kann die Chemie heißer Atome einen Beitrag zum Verständnis der Entstehung der interstellaren Moleküle leisten.

Tabelle 1: Nachgewiesene interstellare Moleküle [31]

[illegible]

1.2. Energieverlust und Ladungszustand von Rückstoß- ^{11}C

Bei der Erzeugung von radioaktiven Nukliden durch Kernreaktionen wird im ersten Schritt ein intermediärer, hoch angeregter Zwischenkern (Compound-Kern) gebildet, der über verschiedene Zerfallskanäle unter Aussendung von Teilchen oder γ -Quanten zerfällt. Nach dem Impulserhaltungssatz wird dabei Energie auf den neuen Kern übertragen. Für die Berechnung der mittleren Rückstoßenergie bei einfachen Kernreaktionen wie $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$, ist von Libby [32] (vgl. auch [33]), eine Näherungsformel angegeben worden, die aufgrund von Energie- und Impulserhaltungssatz für eine isotrope Emission von Teilchen gilt:

$$E_R = E_P \cdot \frac{M_R \cdot M_P}{(M_A \cdot M_R)^2} + \frac{M_A(M_A + M_R - M_P)}{(M_A + M_R)^2} \left[1 + \frac{Q}{E_P} \cdot \frac{M_R + M_A}{(M_A + M_R \cdot M_P)} \right] \quad (1)$$

mit E = Energie

M = Masse

P = Projektil

R = Rückstoßatom

A = ausgesandtes Teilchen

Bei einer Protonenergie von 8 MeV ergibt sich für ^{11}C aus der $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion eine mittlere Rückstoßenergie von 1,9 MeV (s.u. Tab. 8).

Kohlenstoffatome mit kinetischen Energien im keV bis MeV-Bereich verhalten sich beim Durchgang durch Materie zunächst genauso wie andere hochenergetische ionisierende Teilchen. Aufgrund ihrer hohen Masse besitzen sie allerdings einen entsprechend hohen LET-Wert. Sie verlieren zunächst alle diejenigen Elektronen, deren Bohrsche Umlaufgeschwindigkeit kleiner als die Geschwindigkeit des Rückstoßatoms ist. Energieverlust tritt zuerst durch inelastische Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen der Materie unter Bildung von

ionisierten oder angeregten Atomen bzw. Molekülen auf (s. Tab. 2).

Im Bereich von etwa 10 keV überwiegt Rutherford-Streuung. Unterhalb etwa 6 keV erfolgen elastische Stöße mit Atomen. Der Bereich chemischer Wechselwirkungen beginnt bei etwa 100 eV. Stabile Bindungen mit umgebenden Atomen oder Radikalen werden erst unterhalb von 20 eV gebildet.

Tabelle 2 : Wechselwirkungen beim Energieverlust eines heißen Atoms in Materie [2]

10^6	10^5	10^4	10^3	10^2	10^1	10^0	10^{-1}	10^{-2} (eV)
inelastische Wechselwirkungen mit Elektronen, Ionisation, Anregung		elastische Wechselwirkungen mit Atomen		chemische Wechselwirkungen ("heiße Chemie")		epithermische Region, angeregte Spezies		thermische Reaktionen, Diffusion

Die Frage nach dem Ladungszustand des Rückstoßatoms im 1 bis 10 eV Bereich kann mit der adiabatischen Theorie und der daraus abgeleiteten Resonanzregel beantwortet werden (zur Übersicht siehe [2,34,35]). Die maximale Wahrscheinlichkeit für eine Ladungsübertragungsreaktion ergibt sich bei einer Energie des Rückstoßatoms $E_{\max}$:

$$E_{\max} = \frac{m}{2} (\Delta E)^2 a^2 h^{-2} \quad (2)$$

Hierbei ist

- m = absolute Masse des Rückstoßatoms
- ΔE = Energiebilanz der Reaktion
- a = Reichweite der Wechselwirkung (ca. $7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) und
- h = Planck'sches Wirkungsquantum

Für das System Rückstoßkohlenstoff-H₂O sind die einzelnen Werte in Tab. 3 aufgezeigt. Für die CH₄- und NH₃-Systeme

ergeben sich aufgrund der vergleichbaren Ionisierungspotentiale ähnliche Neutralisierungsreaktionen.

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß das Maximum der Wahrscheinlichkeit einer Neutralisierungsreaktionen für den einfach ionisierten Zustand zwischen 11 und 2,7 keV liegt. Im eV-Bereich sollten also nur neutrale Kohlenstoffatome im Grundzustand (3P) sowie im ersten (1D) und zweiten (1S) angeregten Zustand zur Reaktion gelangen. Aussagen über die relative Häufigkeit der Spinzustände lassen sich mit dieser Theorie nicht machen.

Tabelle 3: Anwendungen der adiabatischen Theorie auf die Energie- und Ladungsübertragungsreaktionen von Rückstoßkohlenstoff im System H_2O

Reaktion	$\Delta E(eV)$	$E_{max}(keV)$
$C(^3P) + H_2O \rightarrow C^+ + H_2O + e^-$	11,2	200
$C(^1D) + H_2O \rightarrow C^+ + H_2O + e^-$	9,9	160
$C(^1S) + H_2O \rightarrow C^+ + H_2O + e^-$	8,5	120
$C(^1D) + H_2O \rightarrow C(^3P) + H_2O^*$	6,6	62
$C^+ + H_2O \rightarrow C(^1D) + H_2O^+$	2,6	11
$C^+ + H_2O \rightarrow C(^3P) + H_2O^+$	1,3	2,7

H_2O^* niedrigster angeregter Zustand in H_2O : 7,4 eV [36];
 Ionisierungspotentiale: $C(^3P)$ 11,2 eV; $C(^1D)$ 9,9 eV;
 $C(^1S)$ 8,5 eV; H_2O : 12,6 eV [37].

1.3. Chemische Reaktionen von atomarem Kohlenstoff mit einfachen anorganischen und organischen Substraten

Die Reaktionen von Kohlenstoffatomen sind in einer großen Zahl von Systemen sowohl mit der Hilfe der Rückstoßmethode als auch durch nicht-nukleare Methoden untersucht worden. Im Hinblick auf die Bedeutung dieser Untersuchungen für diese Arbeit soll kurz auf die bisherigen Ergebnisse der verschiedenen Methoden in den relevanten Einkomponentensystemen eingegangen werden.

1.3.1. Nicht-nukleare Methoden zur Untersuchung der Reaktionen von atomarem Kohlenstoff in der Gasphase und in der festen Phase

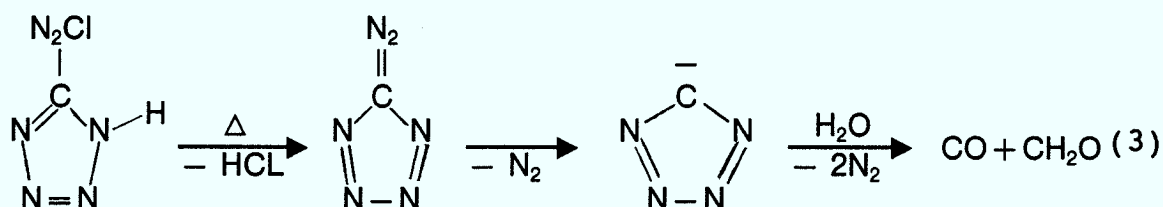
Atomarer Kohlenstoff hat neben dem Triplett-Grundzustand $C(^3P)$ noch zwei energetisch tief liegende Singulett-Zustände $C(^1D)$ und $C(^1S)$.

Die Bildungsenthalpien dieser Zustände betragen 716,7 KJ/mol für $C(^3P)$, 838,5 KJ/mol für $C(^1D)$ und 975,7 KJ/mol für $C(^1S)$. Aufgrund dieser hohen Energien stellen Kohlenstoffatome äußerst reaktive Spezies dar, die schwierig zu generieren sind (zur Übersicht s. z.B. [38,39]).

Die laserinduzierte photochemische Anregung von Molekülen stellt eine Methode zur Erzeugung von hoch angeregten atomaren Spezies dar [40,41]. Der erste Nachweis von $C(^1S)$ -Atomen mittels UV-Spektroskopie gelang Meaburn und Perner, indem sie Kohlenstoffatome durch Pulsradiolyse von CO , CO_2 und CH_4 herstellten [42]. Durch Vakuum-UV Blitzlichtphotolyse von C_2O_3 und CCl_4 konnten Braun et al. [43] und Husain et al. [44-46] Geschwindigkeitskonstanten für das Abklingen der UV-Absorptionen von Kohlenstoff in den 3P -, 1D - und 1S -Zuständen in Gegenwart von Substraten wie z.B. O_2 , H_2O , CH_4 etc. angeben (verg. Tab. 4). Daneben erhielten sie auch Geschwindigkeitskonstanten für die Spinkonversion von $C(^1S)$ - und $C(^1D)$ -Zuständen zum $C(^3P)$ -Grundzustand durch Edelgase und Stickstoff [46].

Durch Bestrahlung eines Graphittargets mit einem gepulsten Rubinlaser in Gegenwart von Wasserdampf bei 100°C konnten Kim et al. [49] die Reaktion von atomarem Kohlenstoff mit H₂O untersuchen. Sie fanden als Reaktionsprodukt fast ausschließlich CO neben geringen Mengen von CO₂ und CH₄.

Eine ausgefallene Methode zur Darstellung von Kohlenstoffatomen wurde von Ahmed et al. beschrieben [50]. Sie zersetzten 5-Tetrazoyldiazoniumchlorid in Gegenwart von H₂O mit und ohne O₂-Zugabe bei 100°C (vergl. Gl. 3). Als Reaktionsprodukt wiesen sie CO und CH₂O mit Ausbeuten von 9,5 % bzw. 2,3 % bezogen auf die eingesetzte Menge an C im O₂-freien System nach.



Bei Zugabe von Sauerstoff als Fänger für C(³P)-Atome stieg die CO-Ausbeute auf 57 % an, während sich die CH₂O-Ausbeute mit 2,8 % nur geringfügig änderte. Aus der Differenz der CO-Ausbeute mit und ohne O₂-Zusatz schlossen sie, daß C(³P) nicht mit H₂O reagiert. Als Bildungsmechanismus für CO postulierten sie einen Angriff von C(¹D) am Sauerstoff mit anschließendem Anregungszerfall unter H₂-Abgabe. Die Bildung von Formaldehyd erklärten sie durch zweimalige H-Wanderung mit Hydroxymethylen als Zwischenstufe. Nachteilig an der Pyrolyse von 5-Tetrazoyldiazoniumchlorid ist, daß das intermediär gebildete Carben oder ein CNN-Radikal als Kohlenstoffdonor reagieren kann.

Tabelle 4: Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von thermischen Kohlenstoffatomen mit gasförmigen Substraten.

Reaktion	k (cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹)	Literatur
C(³ P) + O ₂ → CO + O	(2,6 ± 0,3) · 10 ⁻¹¹	[45]
C(³ P) + O ₂ → CO + O	2,5 · 10 ⁻¹²	[47]
C(¹ D) + O ₂ → CO + O	2,6 · 10 ⁻¹¹	[46]
C(¹ S) + O ₂ → CO + O	(9,9 ± 1,8) · 10 ⁻¹²	[41]
C(³ P) + H ₂ O → Produkte	< 10 ⁻¹²	[45]
C(¹ D) + H ₂ O → Produkte	~ 1,7 · 10 ⁻¹¹	[46]
C(¹ S) + H ₂ O → Produkte	~ 1,6 · 10 ⁻¹¹	[46]
C(³ P) + CH ₄ → C ₂ H ₄ ?	< 5 · 10 ⁻¹⁵	[43]
C(³ P) + CH ₄ → Produkte	< 2,5 · 10 ⁻¹⁵	[44]
C(³ P) + CH ₄ → Produkte	< 6 · 10 ⁻¹⁷	[47]
C(¹ D) + CH ₄ → Produkte	(2,1 ± 0,5) · 10 ⁻¹⁰	[46]
C(¹ D) + CH ₄ → C ₂ H ₂ + H ₂	3,2 · 10 ⁻¹¹	[43]
C(¹ S) + CH ₄ → Produkte	< 10 ⁻¹²	[46]
C(¹ S) + CH ₄ → Produkte	~ 3 · 10 ⁻¹⁴	[48]

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von atomarem Kohlenstoff bietet der Kohlelichtbogen. In einem evakuierten Glaskolben, dessen Mantel mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, werden Substrate und die entstehenden Kohlenstoffatome auf der kalten Oberfläche gemeinsam kondensiert (zur Übersicht s. [51]). Bei diesem Verfahren werden auch C₂- bis C₅-Partikel gebildet [52]. Bei der Reaktion von Kohlenstoff mit Propan sind ausschließlich Additionsprodukte gefunden worden [53], während bei der Reaktion von Rückstoß-¹¹C mit gasförmigem Propan ein hoher Anteil an ¹¹C-Ethin und an ¹¹C-Ethen nachgewiesen wurde [54].

Über die Reaktion von Kohlenstoff mit NH₃ und einer NH₃-H₂O-Mischung im Kohlelichtbogen berichten Shevlin et al. [55]. Sie untersuchten das Hydrolysat des Reaktionsrückstandes nach dem

Entfernen der flüchtigen Bestandteile und fanden unter anderem die Aminosäuren Glycin, Alanin, N-Methylglycin und Asparaginsäure. In Gegenwart von NH_3 als Substrat fanden sie HCN und CH_3NH_2 als flüchtige Reaktionsprodukte mit C_1 [56].

1.3.2 Reaktionen von nukleogenen ^{11}C -Atomen in der Gasphase

Mechanistische Modelle für heiße Reaktionen von Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffen sind von Wolf, Wolfgang und Stöcklin ausführlich dargestellt worden [2,9-11]. Unter der Annahme, daß die Kohlenstoffatome in wesentlichen in den (^1D)- und (^3P)-Zuständen zur Reaktion gelangen, wurde von Wolf ein Schema über die primären Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen aufgestellt [11]:

1. Heiße C-Atome

$\text{C}(^3\text{P})$ -Insertion ergibt Ethin.

$\text{C}(^3\text{P})$ -Abstraktion ergibt Ethen; dieser Mechanismus stellt aber nur einen geringen Anteil am Ethen dar.

$\text{C}(^1\text{D})$ -Insertion mit nachfolgendem Zerfall ergibt Ethen.

2. Thermische C-Atome

$\text{C}(^3\text{P})$ -Atome werden von O_2 abgefangen. Die Reaktionsgeschwindigkeit mit Alkanen ist vernachlässigbar gering.

$\text{C}(^1\text{D})$ -Atome reagieren weiterhin unter Insertion und bilden Ethen oder durch Fragmentierung C_2H_2 .

3. Die absoluten Ausbeuten der Reaktionsprodukte sind struktur- und phasenabhängig. Die Kohlenstoffatome müssen als starke Elektrophile angesehen werden.

Als Beispiel seien die Reaktionsprodukte von ^{11}C in CH_4 genannt, die von Stöcklin et al. untersucht wurden [57] (s. Tab. 5). Die hohen Ausbeuten an $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_6$ und $[^{11}\text{C}]\text{-C}_3\text{H}_8$ im reinen CH_4 -System sind selbst bei geringen Dosen auf Reaktionen der primären Produkte mit sekundären Radikalen zurückzuführen. Bei Zugabe von O_2 als Fänger für H- und Alkylradikale werden die primären Produkte der Reaktion von ^{11}C mit Methan geschützt, da die sie angreifenden sekundären

Radikale abgefangen werden. Die Bildung von $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ erfolgt zu ca. 32 % bzw. ca. 30 %, welches auf eine statistische Verteilung der reagierenden heißen $\text{C}(^3\text{P})\text{-}$ bzw. $\text{C}(^1\text{D})\text{-}$ Atome hindeutet.

Tabelle 5: Ausbeute der ^{11}C -Produkte in reinem CH_4 und CH_4 mit 0,12 mol % O_2 bei einer Dosis von $4,8 \cdot 10^{-4}$ bzw. $8,3 \cdot 10^{-4}$ eV/Molekül bei 10^5 Pa Gesamtdruck [57]

	$\text{CH}_4; 4,8 \cdot 10^{-4}$ eV/Molekül	$\text{CH}_4; 8,3 \cdot 10^{-4}$ eV/Molekül	$\text{CH}_4 + 0,12 \text{ \% } \text{O}_2$ $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ eV/Molekül
CO			$20,4 \pm 3,1$
CH_4	$13,9 \pm 2,2$	$6,9 \pm 0,5$	0,15
C_2H_2	$17,7 \pm 1,4$	$14,0 \pm 0,7$	$32,3 \pm 2,3$
C_2H_4	$12,4 \pm 1,1$	$6,6 \pm 0,6$	$30,5 \pm 0,3$
C_2H_6	$23,9 \pm 2,0$	$29,4 \pm 0,6$	0,5
C_3H_8	$11,2 \pm 2,3$	$20,2 \pm 0,6$	
Allene	$3,0 \pm 1,0$		1
Höher siedende Produkte	17,9	22,9	15,8

Die Reaktionen von atomarem Kohlenstoff wurden auch in sauerstoffhaltigen Substraten wie Alkoholen oder Ethern untersucht [58-61]. Die beobachteten bevorzugten primären Reaktionsschritte waren der Angriff am Sauerstoff unter ^{11}CO -Bildung und der Einschub in die O-H-Bindung neben der C-H-Insertion. Es konnte gezeigt werden, daß eine induktive Erhöhung der Elektronendichte am Sauerstoff den Angriff von ^{11}C begünstigt.

Bei der Reaktion von ^{11}C mit gasförmigem H_2O bei 295 K und einer Dosis von $5 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül bildet ^{11}CO mit 98,5 % das Hauptprodukt neben 1,5 % $^{11}\text{CO}_2$. Es wird vermutet, daß der Angriff des Kohlenstoffs am Sauerstoff erfolgt. Das Additionsprodukt zerfällt danach in CO und H_2O [62,63].

Eine detaillierte Untersuchung der Reaktionen von ^{11}C mit NH_3 wurde von Cacace und Wolf durchgeführt [64-66]. Bei der niedrigsten Dosis von $1 \cdot 10^{-4}$ eV/Molekül ergibt sich eine Produktverteilung von ca. 40 % $^{11}\text{CH}_4$, 46 % $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ und ca. 14 % $^{11}\text{CH}_2\text{NH}$. $^{11}\text{CH}_2\text{NH}$ wurde durch Reduktion zu $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ bzw. durch Oxidation zu $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ charakterisiert. Aus der von Cacace und Wolf angegebenen Dosisabhängigkeit der Reaktionsprodukte läßt sich eine außergewöhnliche Empfindlichkeit des Systems gegenüber der begleitenden ionisierenden Strahlung erkennen.

Schon bei einer Dosis von $4 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ist das Produktspektrum stark zum $^{11}\text{CH}_4$ hin verschoben. Die Ausbeute an $^{11}\text{CH}_4$ beträgt bei dieser Dosis ca. 95 % neben ca. 5 % $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$. Durch Zugabe von 4 % CH_3NH_2 zum NH_3 konnte die $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Ausbeute bei höheren Dosen geschützt werden.

Um Aufschlüsse über die Reaktionsprodukte zu erhalten, wurde Sauerstoff als Radikalfänger im Bereich von 0,1 bis 2 mol % zugegeben. Die Bildung von $^{11}\text{CH}_4$ konnte dann oberhalb von 0,1 % O_2 nicht mehr beobachtet werden. Neben einer reduzierten Ausbeute an $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ fand man nun noch $^{11}\text{CH}_2\text{NOH}$, das auf die Reaktion von radikalischen Zwischenstufen mit Sauerstoff zurückgeführt wurde. Für die Bildung von $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ konnten danach zwei Mechanismen diskutiert werden:

1. Eine Insertionsreaktion von Singulett- $^{11}\text{CH}_2$ mit NH_3 , die durch Sauerstoff nicht abgefangen wird.
2. Eine Insertion von ^{11}C bzw. ^{11}CH in NH_3 führt über radikalische Zwischenstufen unter H-Abstraktion zum $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$.

In Gegenwart von 0,1 mol % O_2 wird die Bildung von Methylamin, die auf dem zweiten durch thermische Radikalreaktionen beruhenden Mechanismus basiert, unterdrückt, während der Reaktionsweg durch Insertion von heißen ^{11}CH -Spezies unberührt bleibt.

1.3.3. Reaktionen von nukleogenen ^{11}C -Atomen in der kondensierten Phase

Bei der Anwendung der Kriterien für die Reaktionen heißer Kohlenstoffatome in der Gasphase auf die flüssige bzw. die feste Phase muß berücksichtigt werden, daß Folgereaktionen, wie die Stabilisierung von primären Reaktionsprodukten, auftreten können, bzw. daß gefundene Endprodukte durch den Prozess des Auflöses beeinflusst werden können [2]. Des weiteren müssen Schäden oder Veränderungen in der Umgebung, in der das heiße Atom zur Ruhe kommt, bedacht werden.

Die Neutralisierung der Rückstoßatome erfolgt im Festkörper nach dem gleichen Mechanismus wie in der Gasphase und in der flüssigen Phase. Im Festkörper wird die Rückstoßenergie entlang der Bahn des Atoms an einen weiten Gitterbereich abgegeben [52]. Es kann auch hier davon ausgegangen werden, daß nur neutrale Atome zur Reaktion gelangen. Die infolge der Energieübertragung entstehenden Radikale und Ionen haben eine längere Lebensdauer bzw. werden im Gitter eingefroren [67-69]. Chemische Reaktionen beginnen im Festkörper bei kinetischen Energien unterhalb einiger 10 eV in einem bei geringen Dosen noch relativ ungestörten Gitterbereich [2,70,71]. Während in der Gasphase primäre hoch angeregte Reaktionskomplexe in den meisten Fällen wieder fragmentieren kann im Festkörper eine Stabilisierung des angeregten Komplexes durch Abgabe von Vibrationsenergie an die Gitterbausteine erfolgen. Die Fragmentierung von Reaktionsprodukten wird so zurückgedrängt. Aufgrund der stabilisierenden Wirkung des Gitters läßt sich im Festkörper oft gegenüber der Gasphase ein größeres Produktspektrum beobachten. Nachteilig bei den durch Kernprozesse ausgelösten Festkörperreaktionen ist die Tatsache, daß eine "in situ"-Erfassung der Reaktionsprodukte wegen der trägerfreien Mengen nicht möglich ist und eine Auflösung zwecks Untersuchung der Produkte durch GC oder HPLC hingenommen werden muß.

Einen Vergleich der ^{11}C -Produkte der Reaktionen von atomarem Kohlenstoff in gasförmigem und festem Methan bei 77 K haben Stöcklin et al. [57] durchgeführt (vgl. Tab. 5). Dabei stellten sie fest, daß die Ausbeuten an $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ im Vergleich zur Gasphase wesentlich höher waren. Die Ausbeute an $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_6$ erreichte in der festen Phase nur die Hälfte des Gasphasenwertes. Ebenso verringerte sich die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_3\text{H}_8$ -Ausbeute. Als Beispiel für die stabilisierende Wirkung des Festkörpers auf radiolytisch empfindliche Produkte sei die Bildung von $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ in NH_3 bei 77 K genannt. In gasförmigem NH_3 unterliegt $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ schon bei 10^{-2} eV/Molekül der Radio-lyse zu $^{11}\text{CH}_4$ [66]. Bei der Reaktion von ^{11}C -Rückstoßatomen in festem NH_3 bei 77 K beträgt die $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Ausbeute selbst bei einer Dosis von 50 eV/Molekül noch ca. 70 % [15,72-74].

1.4. Problemstellung

Die Reaktionen heißer neutraler Kohlenstoffatome mit einfachen anorganischen und organischen Gasen und Festkörpern wie H_2O , CH_4 , NH_3 und deren Mischungen spielen in der kosmischen Chemie eine Rolle und tragen neben den bereits bekannten thermischen Ion-Molekülreaktionen u.a. auch zur Bildung der in interstellaren Wolken beobachteten organischen Molekülen bei. Die nukleare Kernrückstoßmethode bietet eine Möglichkeit, die Reaktionen radioaktiver energetischer Rückstoßkerne zu untersuchen.

Das kurzlebige Kohlenstoffisotop ^{11}C ($T_{1/2} = 20$ min) ist hier aufgrund der leicht detektierbaren β^+ -Vernichtungsstrahlung besonders gut geeignet. Die Reaktionen heißer und thermalisierter ^{11}C -Rückstoßatome sind bereits in einer großen Zahl von Einkomponentensystemen wie z.B. CH_4 , NH_3 und H_2O vor allem in der Gasphase untersucht worden. Ähnliche Studien in gasförmigen Gemischen bzw. in der festen Phase der oben genannten Substrate sind bisher nicht oder nur unvollständig durchgeführt worden. Von besonderem Interesse sind auch die Reaktionen hochenergetischer Kohlenstoffatome in einfachen anorganischen Festkörpern wie Wassereis und Wasser-Ammoniak-

Mischungen im Hinblick auf die Entstehung interstellarer Moleküle in ähnlich zusammengesetzten Kometenkernen oder kosmischen Eispartikeln. Ebenso sind die Reaktionen von ^{11}C -Rückstoßatomen in gasförmigen Gemischen von Wasser, Ammoniak und Methan für die Simulation hochenergetischer Prozesse in der Koma von Kometen interessant.

Ausgehend von einer H_2O -Konzentration, die durch den Wasser-Partialdruck bei 295 K gegeben ist, sollten zunächst mit Hilfe der Kernprozesse $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$ bzw. $^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$ die Reaktionen von ^{11}C -Rückstoßatomen in binären Gasmischungen untersucht werden. Ziel der Untersuchungen war es, die Produktbildung über einen weiten Dosisbereich zu verfolgen, um den Einfluß der begleitenden Radiolyse auf die primäre Produktbildung zu ermitteln. Im Vordergrund sollten dabei die zur Produktbildung führenden Reaktionsmechanismen stehen. Durch Variation des H_2O -Molenbruchs in $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ bzw. $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ Mischungen sollte der Einfluß der Zusammensetzung des Systems auf die Stabilität der ungesättigten primären Reaktionsprodukte $[\text{}^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$ und $[\text{}^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ gegenüber der begleitenden Radiolyse geklärt werden. Des weiteren sollte in vergleichenden Untersuchungen der Einfluß der NH_3 -Konzentration auf die Ausbeute der primären ^{11}C -Produkte in NH_3-CH_4 Mischungen bestimmt werden. Im Ammoniak-Methan System sollte zudem die Abhängigkeit der Primärprodukte vom Targetdruck untersucht werden.

Neben den Gasphasenexperimenten sollten die Reaktionen von ^{11}C -Rückstoßatomen in Eis und einer festen Wasser-Ammoniak Mischung bei 77K untersucht werden. Anhand der ^{11}C -Produkte im Festkörper sollte geklärt werden, ob die für die Gasphase postulierten Mechanismen von ^{11}C -Rückstoßatomen auf den Festkörper übertragbar sind, und in welchem Ausmaß sekundäre radiolytische Prozesse eine Rolle spielen.

Für die Bestrahlung der Proben sollten geeignete Targets und Aufarbeitungssysteme entwickelt werden. Als Analysentechnik sollte die Radiogaschromatographie und die Radioflüssigchromatographie (HPLC) angewendet werden.

2. EXPERIMENTELLES

2.1. Materialien

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel, sämtlich in den Reinheitsstufen Suprapur bzw. Lichrosolv, stammten von Merck. Das gleiche gilt für die kommerziell erhältlichen Vergleichssubstanzen für die Chromatographie. Lediglich Formaldoximhydrochlorid wurde von der Firma Fluka bezogen.

Die benutzten Targetgase NH_3 (5.0) und CH_4 (5.5) stammten von Messer-Griesheim. Ebenso die gasförmigen Kohlenwasserstoffe als Vergleichssubstanzen für die Gaschromatographie. Für die Bestrahlung von $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ - und $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -Gemischen wurde deionisiertes und in einer Quarzapparatur zweifach destilliertes Wasser eingesetzt. Die weitere Reinigung erfolgte durch wiederholtes Einfrieren bei 77 K und Auftauen unter Vakuum.

2.2. Konstruktion der Gasmischkammer

Für die reproduzierbare Einstellung der gewünschten Gasmischungen wurde eine Edelstahlkammer mit einem Volumen von fünfzehn Litern und diversen Vakuumanschlüssen für Gase und Vakuummeter konstruiert. Das große Volumen wurde gewählt, um eine einmal eingestellte Gasmischung für mehrere Targetfüllungen benutzen zu können. Das mit der eingebauten Turbomolekularpumpe in der Kammer erreichbare Vakuum war $< 10^{-4} \text{ Pa}$. Alle externen Anschlüsse für die Gase oder die Targets waren einzeln evakuierbar (s. Abb. 1). Die genaue Druckeinstellung erfolgte mit einem mbar-Meter der Fa. Baraton Instruments für den Bereich von $1-10^4 \text{ Pa}$. Für eine gute Durchmischung der Gase bei diesen Drücken sorgte ein motorbetriebener Rotor.

2.3. Erzeugung von Kohlenstoff-11

Für die Produktion von Kohlenstoff-11 mit beschleunigten Teilchen standen das Jülicher Kompaktzyklotron CV 28 und das Jülicher Isochronzyklotron JULIC zur Verfügung. Mögliche Kern-

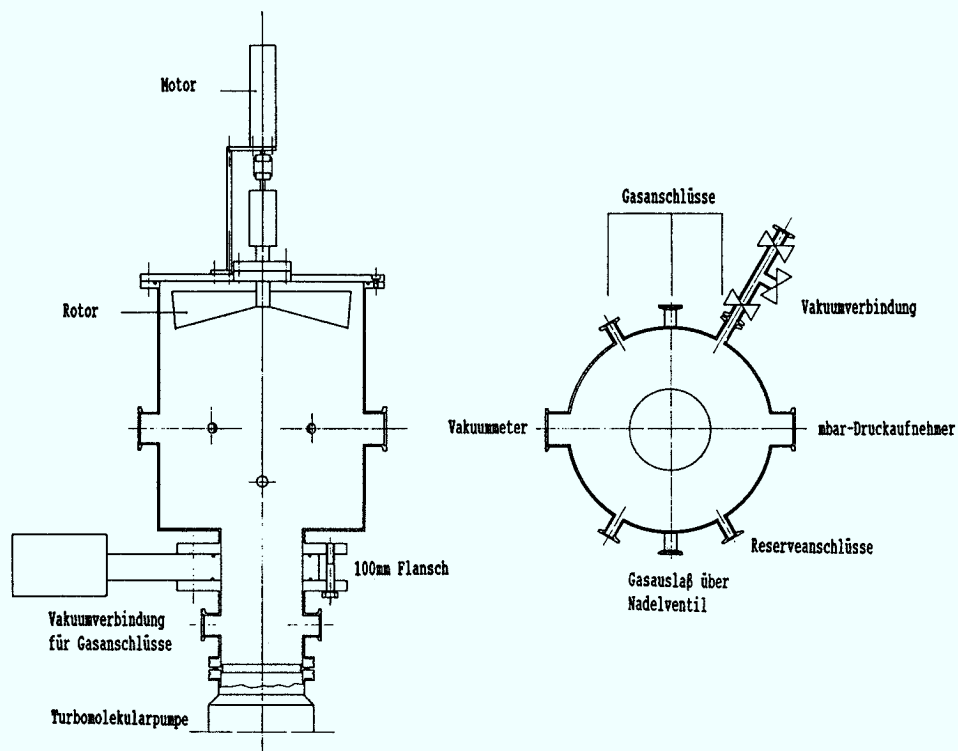


Abb. 1: Schematische Darstellung der Gasmischkammer

Reaktionen zur Erzeugung von Kohlenstoff-11 mit den verfügbaren Beschleunigerpartikeln p , d , ${}^3\text{He}^{++}$ sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Kernreaktionen zur Herstellung von ${}^{11}\text{C}$ [nach 2,75, 76,80]

Reaktion	Schwelle (MeV)	Maximaler Wirkungs- querschnitt (mb)	Teilchenenergie bei maximalem Wirkungs- querschnitt (MeV)
${}^{10}\text{B}(d,n){}^{11}\text{C}$	0	200	3 - 5,4
${}^{11}\text{B}(pn){}^{11}\text{C}$	3,02	360	8,7 - 10
${}^{14}\text{N}(p,\alpha){}^{11}\text{C}$	3,13	290	~ 7,5
${}^{12}\text{C}({}^3\text{He},\alpha){}^{11}\text{C}$	0	340	~ 8,5
${}^{12}\text{C}(p,pn){}^{11}\text{C}$	18	100	45
${}^{16}\text{O}(p,\alpha pn){}^{11}\text{C}$	17,5	~ 15	53
${}^{16}\text{O}(p,3p3n){}^{11}\text{C}$	55	~ 18	70

Die Erzeugung des Kohlenstoff-11 erfolgte bei den Untersuchungen im $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ sowie im CH_4-NH_3 System über die $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion. Die Anregungsfunktion nach Jacobs et al. [76] ist in Abb. 2 gezeigt. Die sehr ausgeprägte Feinstruktur dieser Reaktion wurde von Bida et al. [77] teilweise bestätigt (s. Tab. 7). Besonders auffällig ist hier das ausgeprägte Maximum bei etwa 7,5 MeV Protonenenergie. Die Aktivierung erfolgte aus diesem Grund mit 8 MeV Protonen am CV 28, um beim Durchtritt durch zwei 20 μm dünne Titanfolien mit einem Flächengewicht von 90 mg/cm^2 bei einem Energieverlust von 0,63 MeV [78] und einer Eintrittsenergie von 7,4 MeV hohe Ausbeuten an Kohlenstoff-11 zu erreichen. Wegen der geringen Flächendicke der Targetgase wurde die Protonenenergie um maximal 480 keV degradiert. Die Energieabsorption der Targetgase ist in Tabelle 10 aufgeführt.

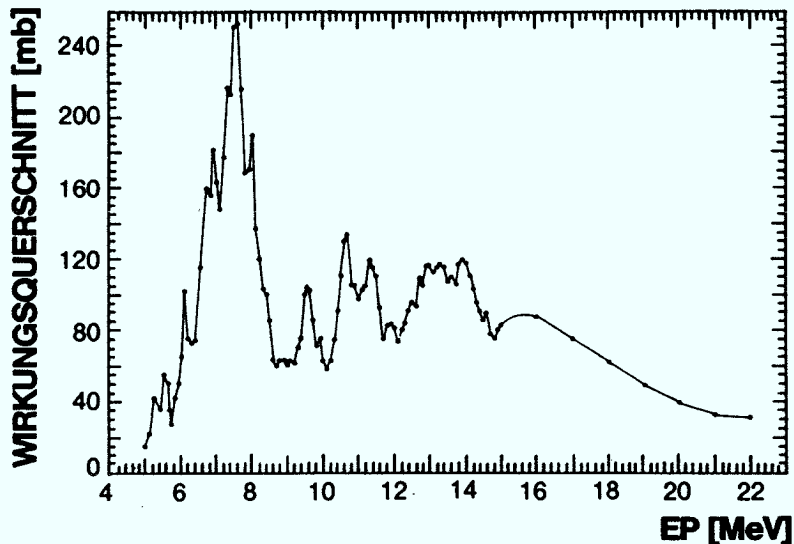


Abb. 2: Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes der Reaktion $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$ von der Protonenergie [76].

In den untersuchten $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -Mischungen erfolgte die Erzeugung von Kohlenstoff-11 durch die $^{12}\text{C}({}^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion mit

36 MeV $^3\text{He}^{++}$ -Ionen am CV 28 sowie die $^{16}\text{O}(p,\alpha p n)^{11}\text{C}$ -Reaktion und die $^{12}\text{C}(p,pn)^{11}\text{C}$ -Reaktion mit 45 MeV Protonen am JULIC. Die Aktivierung von Kohlenstoff-11 über die Protonenreaktionen wurde zur Untersuchung von Rückstoßreaktionen im unteren Dosisbereich zu Hilfe genommen.

Tabelle 7: Wirkungsquerschnitte σ für die $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion [77]

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
9,04	99
10,3	67
10,6	77
11,3	106
11,6	64
12,1	126
12,6	71
13,6	114

Die Anregungsfunktion der $^{12}\text{C}(^3\text{He},\alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion ist in Abb. 3 dargestellt. Bei den eingezeichneten Kurven handelt es sich um Ergebnisse von verschiedenen Arbeitsgruppen [79].

Für die Erzeugung von Kohlenstoff-11 in reinem H_2O wurde die Reaktion $^{16}\text{O}(p,\alpha p n)^{11}\text{C}$ mit 45 MeV Protonenenergie am JULIC

genutzt. Die Kernreaktion am Sauerstoff ist eine Hochenergie-Spallationsreaktion [80]. Sie lässt sich in einen niederenergetischen Teilbereich der $^{16}\text{O}(p,\alpha p n)^{11}\text{C}$ -Reaktion und in einen hochenergetischen Teilbereich der $^{16}\text{O}(p,3p3n)^{11}\text{C}$ -Reaktion aufspalten. Für den niederenergetischen Teilbereich ergibt sich eine Energietönung von $Q = -25,88$ MeV. Die Schwellenenergie errechnet sich zu $E_S = 27,5$ MeV (s. Tab. 8).

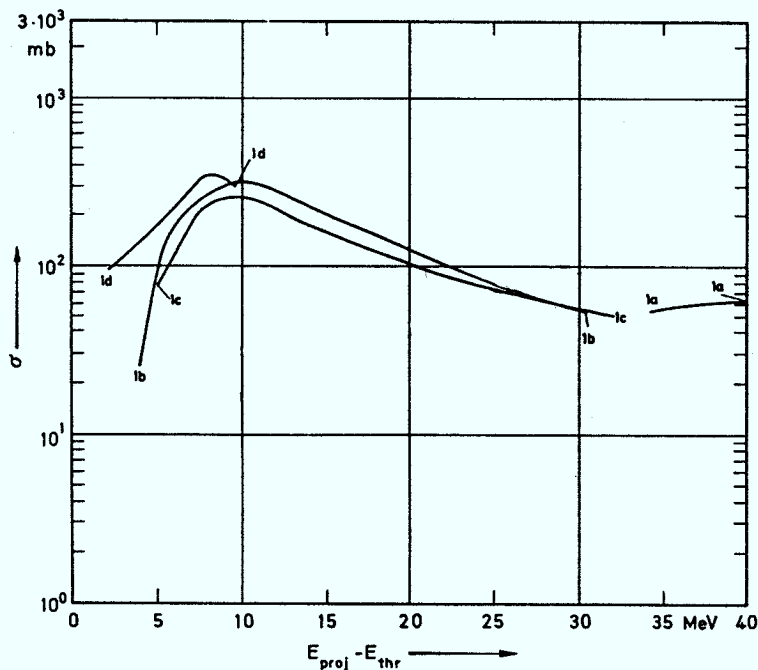


Abb. 3: Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes der $^{12}\text{C}(^3\text{He},\alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion von der ^3He -Energie nach vier verschiedenen Arbeitsgruppen 1a-1d (s. [79]).

Der hochenergetische Teil besitzt eine Energietönung von $Q = -54,18$ MeV und eine Energieschwelle von $E_S = 57,89$ MeV. Aus der in Abb. 4 dargestellten Anregungsfunktion lässt sich die zur Verfügung stehende Protonenenergie von 45 MeV ein Wirkungsquerschnitt von etwa 8 mbarn angeben.

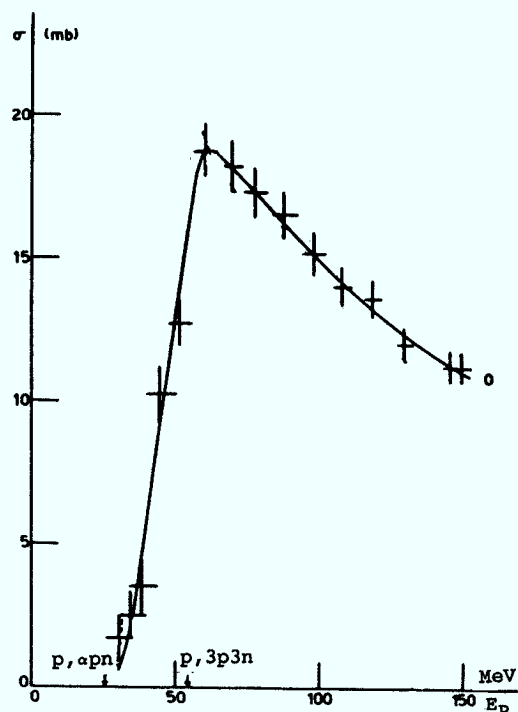


Abb. 4: Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes der Reaktionen $^{16}\text{O}(p, \alpha pn)^{11}\text{C}$ bzw. $^{16}\text{O}(p, 3p3n)^{11}\text{C}$ von der Protonenenergie [80].

Für die angewendeten Kernreaktionen sind die relevanten Energiedaten in Tab. 8 aufgeführt. Neben den Rückstoßenergien E_R die nach Gleichung (1) berechnet wurden, und dem Q-Wert der Reaktionen sind noch die Energien der Coulombschwellen E_C sowie die Schwellenenergien E_S angegeben.

Tabelle 8: Energiedaten der angewendeten Kernreaktionen (Werte in MeV)

	E_P	Q	E_S	E_C	E_R
$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$	7,5	- 2,92	3,13	2,1	1,76
$^{16}\text{O}(p, \alpha pn)^{11}\text{C}$	45	-25,88	27,5	2,33	-
$^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$	32	1,86	0	4,96	4,6

2.4. Konstruktion der Zyklotrontargets

2.4.1. Gastarget für die Erzeugung von ^{11}C

Bei der Konstruktion des Gastargets mußte zuerst darauf geachtet werden, daß eine schnelle Montage und Demontage möglich ist, und daß eine möglichst minimale Aktivierung durch den Teilchenstrahl erfolgt. Ferner sollte ein einfacher und schneller Anschluß an den Gaschromatographen zur direkten Analyse des Targetgases erfolgen. Aus diesen Gründen wurde ein V2A-Stahlrohr mit 25 mm Innendurchmesser und 100 mm Länge gewählt, das mit 20 μm Titanfolie abgedichtet war und zwei Septumverschlüsse hatte, die zum Anschluß an den Gaschromatographen dienten. Die Evakuierung und Füllung des Targets erfolgte durch ein Metallfaltentalgventil vom Typ Nupro.

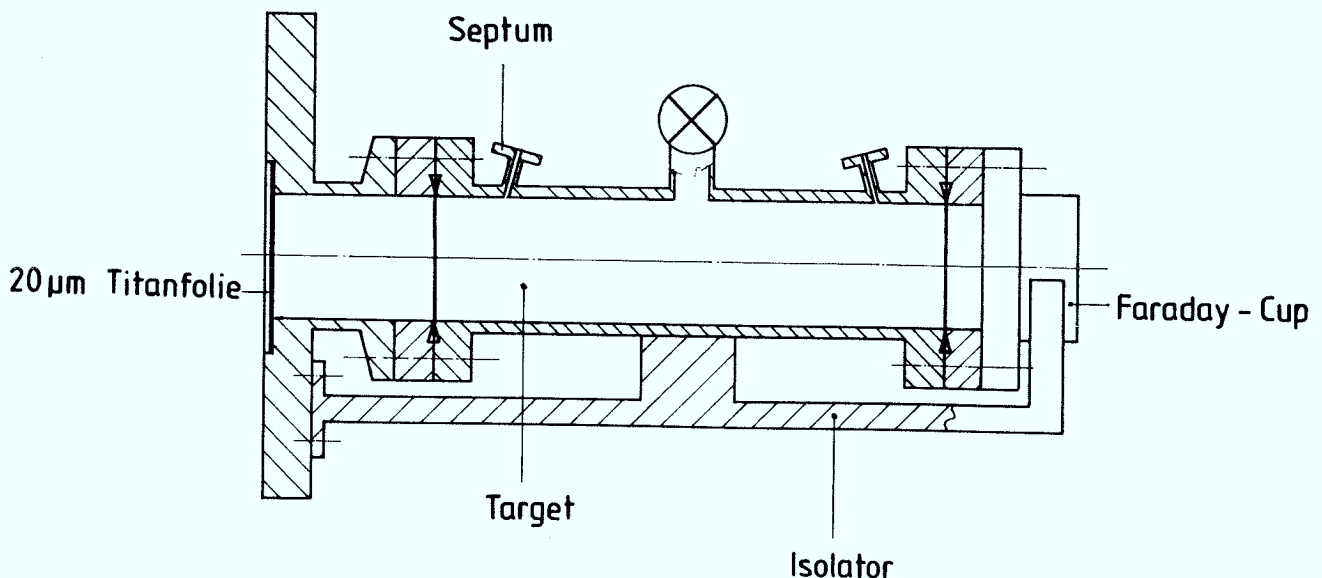


Abb. 5: Schematische Darstellung des Gastargets zur Produktion von Kohlenstoff-11.

Der Innendurchmesser von 25 mm wurde gewählt, um bei enger Strahlführung ein Auftreffen des Protonenstrahls auf die Targetwand zu vermeiden, sowie um Wandreaktionen der ^{11}C -Rück-

stoßatome aufgrund der Rückstoßenergien (s. Tab. 8) und der daraus berechenbaren Reichweiten der ^{11}C -Atome von ca. 0,2 mm weitgehend auszuschließen. Der Anschluß des Targets an das Strahlrohr erfolgte über ein evakuierbares Isolierstück. Für eine Strahlkontrolle konnten Monitorfolien in diesen Isolator eingesetzt werden. Zur Strahlstrommessung diente der ebenfalls gegenüber dem Target isolierte Faraday-Cup.

2.4.2. Target für die Erzeugung von ^{11}C in H_2O und $\text{H}_2\text{O-NH}_3$ -Mischungen bei 77 K

Bei der Konstruktion des Targets für gefrorene wässrige Mischungen war zu beachten, daß die durch den Protonenstrahl zugeführte Wärme gut abgeleitet werden konnte und daß ein korrosionsbeständiges Material verwendet wurde. Aus diesem Grunde wurde als Material V4A-Stahl gewählt, der sich in Vorversuchen als genügend widerstandsfähig erwiesen hatte. Das in Abb. 6 dargestellte Target bestand aus einem umgearbeiteten CF-Flansch, in den eine Kammer von 2 mm Tiefe mit einem Durchmesser von 25 mm eingearbeitet war. Über einen Teflonring wurde das Target mit einer 20 μm dicken Titanfolie abgedichtet. Zwei Edelstahlkapillaren, die mit Omnifit-Ventilen versehen waren, dienten als Ein- und Auslaßleitungen. Über einen angeschweißten Klammerflansch erfolgte der Anschluß an das Vakuumsystem des Kryostaten (vgl. Abb. 7).

Der Badkryostat bestand im Prinzip aus zwei Teilen, dem Montagerohr mit eingebauten Degradier, Blende und einem beweglichen Dummy zur Strahljustierung, sowie dem Behälter für den flüssigen Stickstoff mit dem Targetanschluß. Das Target wurde mittels eines Hebels und einer Klemmvorrichtung angepreßt. Als Dichtung wurde ein Teflon-O-Ring verwendet, der ein ausreichendes Vakuum zwischen der Blende im Montagerohr und der Targetfolie von 1 Pa bei mit flüssigem Stickstoff gefülltem Bad ermöglichte. Durch die große Oberfläche des Targets war eine optimale Kühlung durch flüssigen Stickstoff gewährleistet.

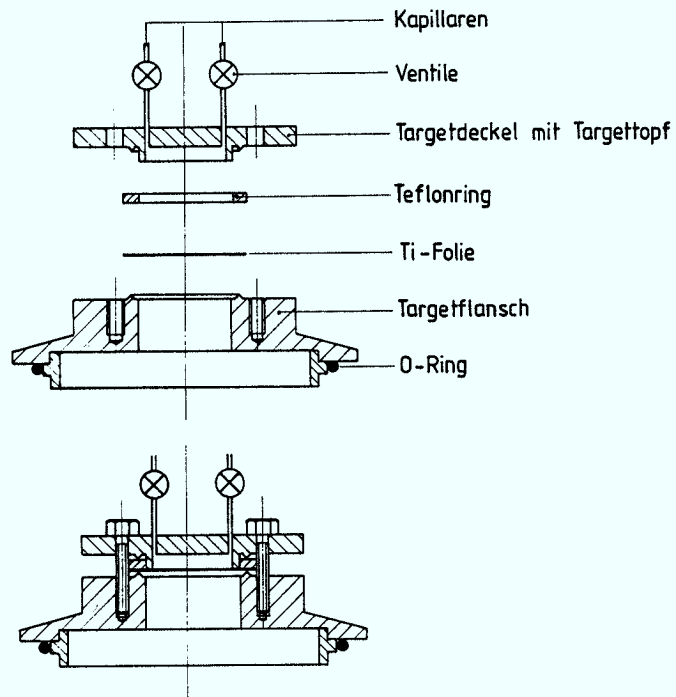


Abb. 6: Schematische Darstellung des Eis-Targets
(Einzelteile und montierte Form)

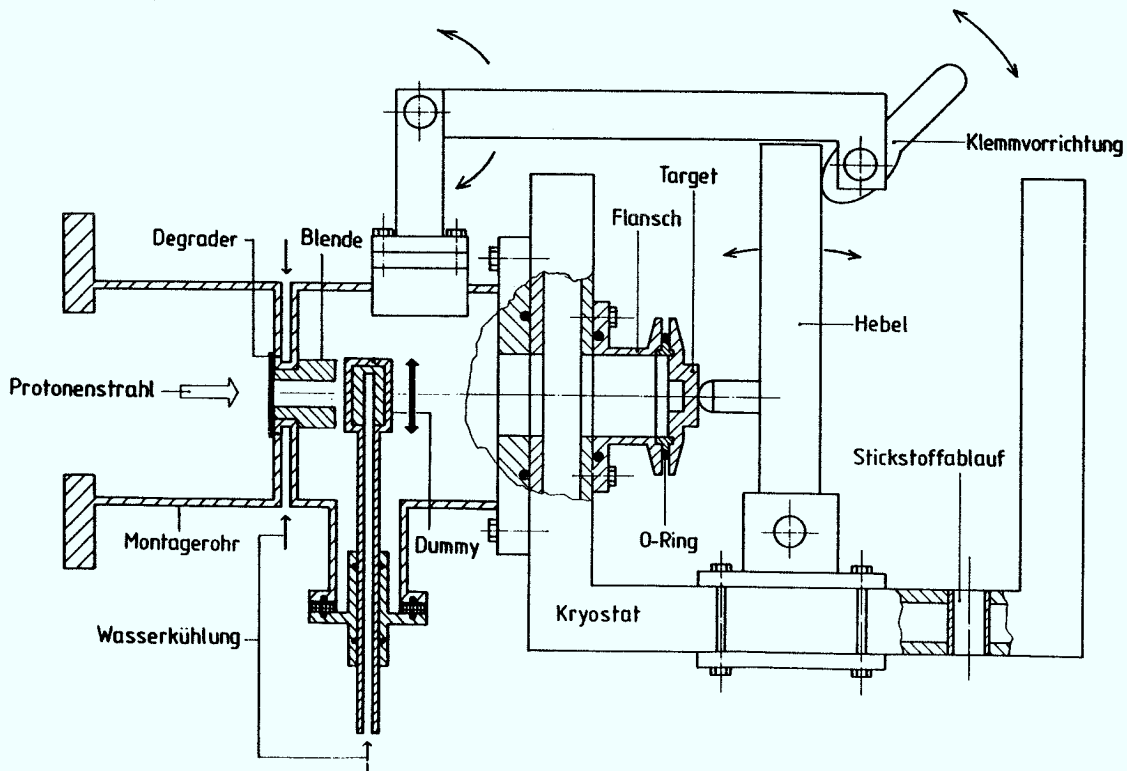


Abb. 7: Badkryostat zur Bestrahlung des Eis-Targets bei 77 K

2.5. Abschätzung der Probentemperatur

Eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung des Reaktionsgeschehens ist eine möglichst genaue Kenntnis der Probentemperatur. Da eine direkte Messung der Temperatur während des Strahlbetriebs nicht möglich ist, muß die Abschätzung der Probentemperatur aufgrund der Wärmeleitfähigkeit der Targetmaterialien sowie der Wärmeübergänge zwischen denselben erfolgen. Die in Tab. 9 aufgeführten maximalen Temperaturerhöhungen (ΔT) wurden mit Hilfe der Gleichung (4) berechnet, wobei die größte Energieabsorption von 8 MeV für die Eisschicht und 13 MeV für das gesamte Target zugrunde gelegt wurden.

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dL} \quad (4)$$

Q = abgeleitete Wärmemenge (J)

t = Zeit (s)

λ = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient ($J \cdot K^{-1} cm^{-1} s^{-1}$)

A = Fläche (cm^2)

T = absolute Temperatur

L = Länge (cm)

Für einen Strahlstrom von 0,5 μA und eine Energieabsorption von 13 MeV ergibt sich ein Wärmeeintrag von 6,5 Watt bezogen auf das gesamte Target, woraus sich nur eine geringfügige Erwärmung der Targetrückwand um 1,2 K errechnet. Bei einer Energieabsorption von 8 MeV in der Eisschicht errechnet sich aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Eis eine Temperaturerhöhung um ca. 8 K. In erster Näherung kann für Eis und für H_2O-NH_3 Mischungen bei 77 K eine vergleichbare Wärmeleitfähigkeit angenommen werden.

Tabelle 9: Wärmeleitfähigkeit der Targetmaterialien und Abschätzung des Temperaturanstiegs bei einem Protonenstrom von 0,5 μA mit einer Energie von 13 MeV

Substanz	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient λ ($\text{J K}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) [37]	ΔT
H_2O	$\sim 0,007$	$\sim 8,1$
$\text{H}_2\text{O-NH}_3$	$\sim 0,007$	$\sim 8,1$
Fe	1,68	1,2

2.6. Bestrahlungsbedingungen und Dosisberechnung

Bei den Gasphasenexperimenten am CV 28 betrug die Protonenenergie 8 MeV, die Energie der $^3\text{He}^{++}$ -Teilchen 36 MeV. Für die Bestrahlung der Eis-Targets wurde die Eingangsenergie von 20 MeV mittels eines Aluminium-Degraders auf 13 MeV abgebremst. Die eingesetzten Strahlströme variierten von 100 nA bis 10 μA . Vor dem Target war eine Viersektorenblende angebracht, die es erlaubte, aus dem durch eine Wobblereinheit defokussierten Strahl einen homogenen Teil herauszuschneiden.

Die Protonenenergie bei den Versuchen am JULIC betrug 45 MeV. Der Strahlstrom wurde von 60 nA bis 2 μA variiert. Alle Gas-targets waren isoliert angebracht. Der Strahlstrom und die Ladungsmenge wurden nach dem Durchtritt durch die Targets in einem Faraday-Cup über eine Amperemeter-Integratoreinheit gemessen. Lediglich die Eis-Targets dienten direkt als Faraday-Cup. Für die Dosisberechnung wurden die gemessenen Strahlströme zugrunde gelegt. Bei den Protonenbestrahlungen war zuvor der Strahlstrom mittels Monitorfolie aus Gold für die Kernreaktion $^{197}\text{Au}(p,n)^{193}\text{Hg}$ [81] kontrolliert worden. Die Häufigkeit der mit einem Germanium-Detektor gemessenen 134 keV

γ -Linie des Isomeren-Übergangs von ^{197m}Hg , berechnet nach der Aktivierungsgleichung (s. Abschnitt 2.7.), entsprach den Integratorwerten des Faraday-Cups.

Bei der Berechnung der auf die Targetmoleküle übertragenen Energie wurde nur die Protonen- bzw. $^3\text{He}^{++}$ -Dosis berücksichtigt. Die Energiedeposition der ^{11}C -Rückstoßkerne sowie der emittierten α , β - und γ -Teilchen wurde vernachlässigt, da sie zusammen weniger als 1 % der Protonendosis ausmacht. Eine in der Strahlenchemie häufig verwendete Angabe der Dosis ist eV pro Targetmolekül. Die Dosis berechnet sich nach der Formel:

$$D = \frac{\Delta E_p N_p}{N_T} \quad (5)$$

wobei ΔE_p den Energieverlust des Projektils im Target, N_p die Anzahl der beschleunigten Partikel und N_T die Zahl der Targetmoleküle bedeuten. Der Energieverlust der Projektile läßt sich aus Tabellenwerken [82] für das energieabhängige Bremsvermögen B_E der Targetmoleküle und deren Molenbruch aufgrund der Bethe-Gleichung berechnen. Hierbei werden Verbindungen wie Mischungen aus den Elementen behandelt. Für die Energieabsorption einer Wasser-Ammoniak-Mischung ergibt sich daraus:

$$\Delta E_p = \sum_E B_{E_i} X_{E_i} d_{E_i} \quad (6)$$

Die Flächendichte d_E der Targetsubstanzen i errechnet sich aus dem Partialdruck und aus der Dichte, multipliziert mit der Länge des Targets. Weiterhin muß der Molenbruch X_E der Elemente der Targetsubstanzen i berücksichtigt werden.

Unter der Annahme idealer Bedingungen errechnet sich die Anzahl der Targetmoleküle aufgrund der Zustandsgleichung zu:

$$N_T = \sum_i N_i \cdot \frac{P_i V_i}{RT} \quad (7)$$

Die Anzahl der Projektilen ergibt sich aus der Ladungsmenge C des Integrators und der Elementarladung e:

$$N_p = \frac{C}{e} \quad (8)$$

Mit diesen Angaben lässt sich die Energieabsorption in den verwendeten Targets ausrechnen. Die Dosiswerte bei Strahlströmen von 1 μ A und einer Bestrahlungszeit von einer Minute sind in Tab. 10 für die einzelnen Zusammensetzungen der Gastargets bei völliger Energiedegradation aufgeführt.

Tabelle 10: Energieabsorption und übertragene Dosis bei einem Strahlstrom von 1 μ A und 1 min für die untersuchten Zusammensetzungen der Gastargets

Energie und Pro- jektil	Partialdruck der Target- gase in 10^2 Pa			Energieab- sorption (keV)	Dosis (eV/Mole- kül)
	H ₂ O	NH ₃	CH ₄		
8 MeV p	25	8		13,6	0,21
"	25	25		20,9	0,21
"	25	75		42,7	0,21
32 MeV ³ He ⁺⁺	25		8	45,4	0,33
"	25		25	86,8	0,33
"	25		75	212,4	0,33
8 MeV p		900	100	470,6	0,22
"		750	250	478,9	0,22
"		500	500	480,8	0,22
"		250	750	487,5	0,22
		100	900	489,8	0,22

2.7. Aktivitätsbilanz

Zur Kontrolle der gemessenen Strahlströme und zur Aufstellung der Aktivitätsbilanz wurden die theoretischen und die gemessenen Aktivitäten verglichen. Bei bekannten Wirkungsquerschnitten (vgl. Abschnitt 2.3.) läßt sich mit Hilfe der Aktivierungsgleichung die theoretische ^{11}C -Aktivität berechnen:

$$A = \delta \cdot \emptyset \cdot N_a \cdot \left(1 - \exp - \left\{ \frac{\ln 2 \cdot t}{T_{1/2}} \right\} \right) \quad (9)$$

A = Aktivität (Bq)

δ = Wirkungsquerschnitt (cm^2)

$\emptyset$ = Protonenfluß ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

N_a = Anzahl der Targetkerne

t = Bestrahlungszeit (s)

$T_{1/2}$ = Halbwertszeit (s)

Die für einen Strahlstrom von 1 μA und einer Bestrahlungszeit von 1 min zu erwartenden theoretischen ^{11}C -Aktivitäten in den untersuchten Gasmischungen sind in Tabelle 11 mit den gemessenen ^{11}C -Aktivitäten verglichen. Die gemessenen Aktivitäten weichen durchschnittlich um einen Faktor 2 bis 2,5 von den theoretischen Aktivitäten ab. Bei den $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -Mischungen liegen die gemessenen ^{11}C -Aktivitäten nur bei ca. 17 % des theoretischen Wertes. Als eine Erklärung für dieses Defizit kann unter anderem die Adsorption von höhersiedenden und instabilen Produkten auf der Targetwand angesehen werden, die nicht erfaßt wurden.

2.8. Präparation und Aufarbeitung der bestrahlten Proben

Die Einstellung der gewünschten Gasmischungen erfolgte mit der Gasmischkammer. Für die H_2O -Gasmischungen wurde deionisiertes und in einer Quarz-Destillationsapparatur zweifach destilliertes Wasser verwendet. Die im Wasser gelösten Gase wurden durch dreimaliges Ausfrieren bei -196°C unter Vakuum und anschließendem Auftauen entfernt. Anschließend wurden die ge-

wünschten Partialdrücke der Targetgase in der Gasmischkammer eingestellt und für eine gute Durchmischung gesorgt.

Tabelle 11: Vergleich der theoretischen und der gemessenen ^{11}C -Aktivitäten in den untersuchten Gasmischungen

Target-gas	Projektil	theoretische ^{11}C -Aktivität [Bq]	gemessene ^{11}C -Aktivität [Bq]	Verhältnis v. gemessener zu theoretischer Aktivität [%]
$\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$	8 MeV p	$1,15 \cdot 10^7$	$4,89 \cdot 10^6$	42,2
CH_4-NH_3	8 MeV p	$2,33 \cdot 10^8$	$1,31 \cdot 10^7$	56,2
$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$	32 MeV $^3\text{He}^{++}$	$4,6 \cdot 10^6$	$8,06 \cdot 10^5$	17,4

Zur Vorbereitung der Gastargets wurden diese an die Gasmischkammer angeschlossen und bei ca. 100°C auf 10^{-4} Pa evakuiert. Die Füllung der Gastargets erfolgte danach durch Expansion der Gasmischungen aus dem Vorratsbehälter. Nach den Bestrahlungen am Zyklotron wurden die Gastargets zur Analyse direkt an den Gaschromatographen angeschlossen. Bei den Eistargetversuchen erfolgte die Füllung über eine Vakuumapparatur, die in Abb. 7 schematisch wiedergegeben ist. Das entgaste H_2O oder die $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischung wurde mittels Helium in die evakuierten Targets gedrückt.

Nach den Bestrahlungen wurden die Eistargets erneut an die Vakuumapparatur angeschlossen. Die Entleerung der erwärmten Targets erfolgte in ein evakuiertes, mit einem Septum verschlossenes Gefäß. Zur Analyse der bestrahlten Proben wurden Aliquots mittels Spritzen entnommen. Die Bestimmung der gasförmigen ^{11}C -Produkte erfolgte mit einer Porapak N-Säule (s. Abschnitt 2.9.). Die Verteilung der ^{11}C -Aktivität in der flüssigen Phase wurde mittels Gaschromatographie und Flüssigchromatographie HPLC bestimmt.

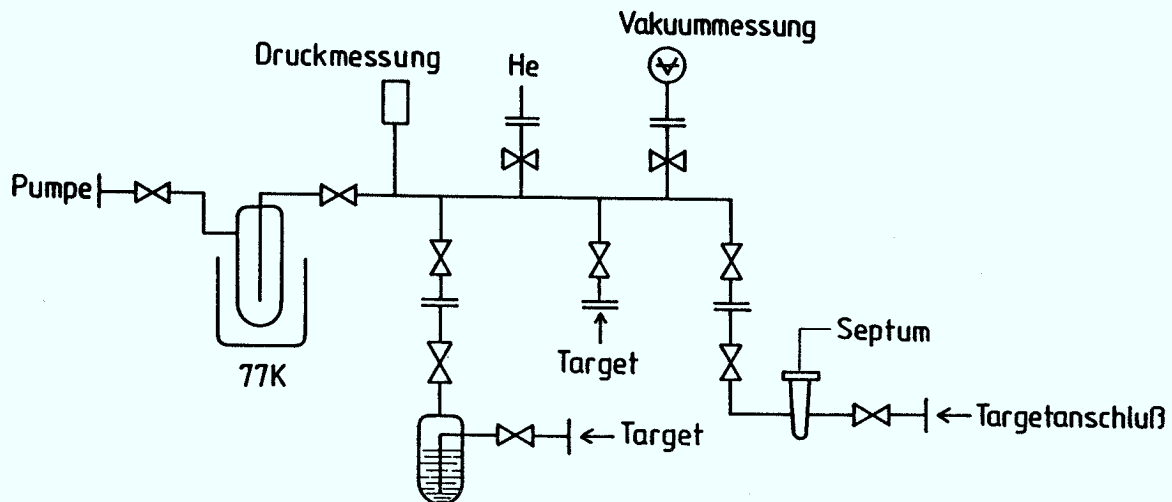


Abb. 7: Vakuumapparatur für die Füllung und Aufarbeitung der H_2O - bzw. $\text{H}_2\text{O-NH}_3$ -Eistargets

2.9. Radiochromatographie

2.9.1. Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Trennungen wurden mit Geräten vom Typ Hewlett-Packard 5710 A sowie Shimadzu GC 9A durchgeführt. Beide Geräte waren mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet. Die Injektionssysteme wurden unter Verwendung von beheizbaren Sechswegenventilen vom Typ Valco V6U^R umgebaut, um neben der Aufgabe flüssiger Proben den Anschluß von Gasfallen zu ermöglichen. Überdies war der GC 9A von Shimadzu mit einem Satellitenofen und zwei pneumatisch betriebenen und über das Temperaturprogramm steuerbaren Sechswegenventilen ausgestattet. Die Messung der Radioaktivität erfolgte mit in Serie geschalteten NaI(Tl)-Bohrlochdetektoren (s. Abb. 8). Um Kondensationen in den 316 ss Edelstahlkapillaren der Detektoren zu verhindern, wurden diese elektrisch auf 150°C geheizt. Ein eingebauter Kühlmantel verhinderte die Erwärmung der Bohrlochdetektoren. Das Detektionsvolumen betrug bei den verwendeten 3x3"-Detektoren 3 ml und bei dem 2x2"-Detektor 1,5 ml.

Für die Trennungen wurden folgende Glassäulen verwendet:

- A: 3,5mx2mm ID: Porapak N 80-100 Mesh
- B: 3,5mx2mm ID: 15% Triton X-100 auf Volaspher A1 100-120 Mesh
- C: 3,5mx2mm ID: 15% Triton X-100 auf Volaspher A4 100-120 Mesh
- D: 0,6mx2mm ID: Tenax GC 60-80 Mesh

Folgende Temperaturprogramme wurden für die einzelnen Säulen verwendet:

- A: 2 min bei 10°C, Aufheizen mit 8°C/min auf 170°C, isotherm 15 min
- B+C: 5 min bei 60°C, Aufheizen mit 8°C/min auf 170°C, isotherm 5 min
- D: 170°C isotherm

Als Trägergas wurde Helium 6.0 verwendet. Die Charakterisierung der markierten ^{11}C -Verbindungen von den permanenten Gasen bis zum Formaldehyd und Methylamin erfolgte über authentische Trägersubstanzen durch die Porapak N Säule. Durch Vergleich der Retentionszeiten auf der mit 15 % belegten Volaspher A1 Säule konnte zwischen C_4 -Verbindungen bzw. CH_3OH , HCN oder Ethylenoxid differenziert werden. Die Nettoretentionsvolumina und die Massenverteilungskoeffizienten K' der Trägersubstanzen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Bei den Gasphasenversuchen im Druckbereich von 4 bis 100 mbar wurden die Targets direkt an das Trennsystem über ein 6-Wege-Ventil angeschlossen. Mit Kapillaren, die durch die Septen der Targets gestochen wurden, war eine totvolumenarme Verbindung (15 μl) möglich.

Tabelle 12: Gaschromatographische Nettoretentionsvolumina V_N (ml) und Massenverteilungskoeffizienten K' der untersuchten Produkte

Substanz	Trennsäule							
	A		B		C		D	
	V_N	K'	V_N	K'	V_N	K'	V_N	K'
O_2/N_2	20	-	21,7	-	21,7	-	8,7	-
CO	24	0,2						
CH_4	55	1,75						
CO_2	152	6,6						
C_2H_4	217	9,85						
C_2H_6	242	11,1						
C_2H_2	285	13,3						
NH_3	310	14,5						
C_3H_8	393	18,7						
C_3H_6	396	18,8						
c- C_3H_6	418	19,9						
CH_2O	410	19,5	201		198			
CH_3NH_2	438	20,9			73			
H_2O	450	21,5	287		292			
i- C_4H_{10}	502	24,1			175			
CH_3OH	519	25						
C_2H_4O	505	24,3						
HCN	506	24,3	275		286			
1- C_4H_8	523	25,2	27	0,24				
i- C_4H_8	518	24,9						
n- C_4H_{10}	522	25,1						
trans- C_4H_8	531	25,6	27	0,24				
1,3- C_4H_6	531	25,6						
cis- C_4H_8	536	25,8						
$(CH_3)_4C$	580	28						
C_2H_5OH	613	29,7			219			
i- C_5H_{12}	630	30,5						
n- C_5H_{12}	649	31,5						
n- C_6H_{12}	873	42,7						
CH_2NOH	656	31,8	399		375			
$HCONH_2$							125	14,3
Aceton	660							

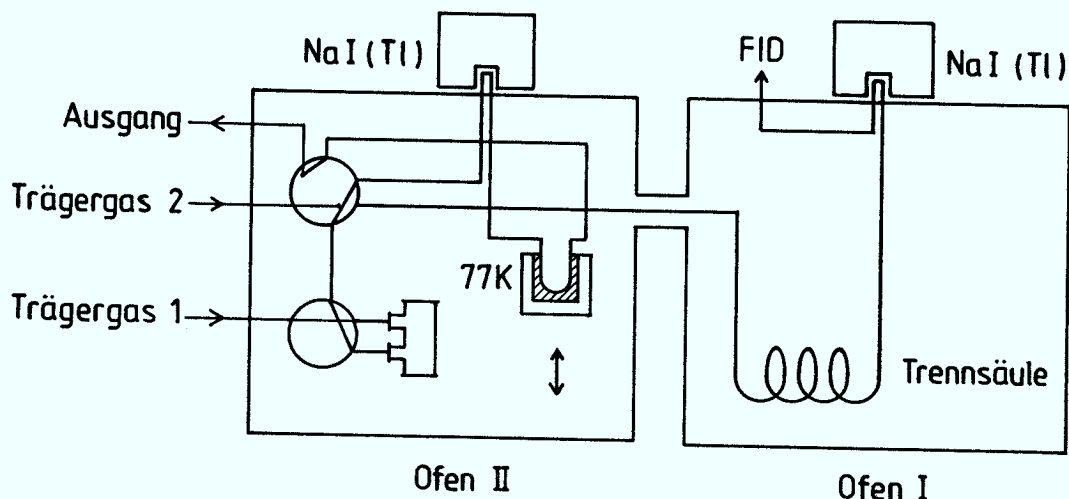


Abb. 8: Schematische Darstellung der gaschromatographischen Trennung mit Probenaufkonzentrierung und Radioaktivitätskontrolle

Wie in Abb. 8 schematisch dargestellt, erfolgte die Aufkonzentrierung der Targetgase bei gleichzeitiger Radioaktivitätskontrolle im separaten GC-Ofen (Ofen II) bei einer Temperatur von 150°C durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorsäule von 10 cm Länge und 3,5 mm ID, die mit Porapak N gefüllt war. Dieses Material erwies sich im Gegensatz zu dem sonst bei Probekonzentrierung üblicherweise verwendeten Tenax GC als Trappingmaterial auch für CO geeignet. Die Probenaufkonzentrierung erfolgte drucklos über eine zweite Trägergasversorgung. Bei einem Targetvolumen von 50 ml konnte die Aktivität innerhalb von sieben Minuten zu ca. 95 % adsorbiert werden. Durch Entfernung des Stickstoffbades gelang die Desorption der Targets Substanzen bei 150°C Ofentemperatur quantitativ. Die Trennung erfolgte auf einer Porapak N-Säule im zweiten GC-Ofen. Der Nachweis der Substanzen gelang durch einen NaI(Tl)-Bohrlochdetektor und einem nachgeschalteten FID- oder WLD-Detektor.

In Abb. 9 ist ein typisches Chromatogramm für die Trennung der ^{11}C -Produkte in $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{CH}_4$ -Gasmischungen gezeigt. In der dreikanaligen Darstellung dient der Kanal 1 dem Nachweis der getrennten radioaktiven Substanzen durch den $\text{NaI}(\text{Tl})$ -Bohrlochdetektor 1, Kanal 2 der Bestimmung der Radioaktivitätsbilanz durch Messung der aufzutrennenden Gesamtaktivität mit dem $\text{NaI}(\text{Tl})$ -Bohrlochdetektor 2 und Kanal 3 dem Nachweis der Massenpeaks mittels FID oder WLD. Aus der Peakform läßt sich erkennen, daß die Desorption von der Vorsäule bei den eingestellten Ofentemperaturen gut ist.

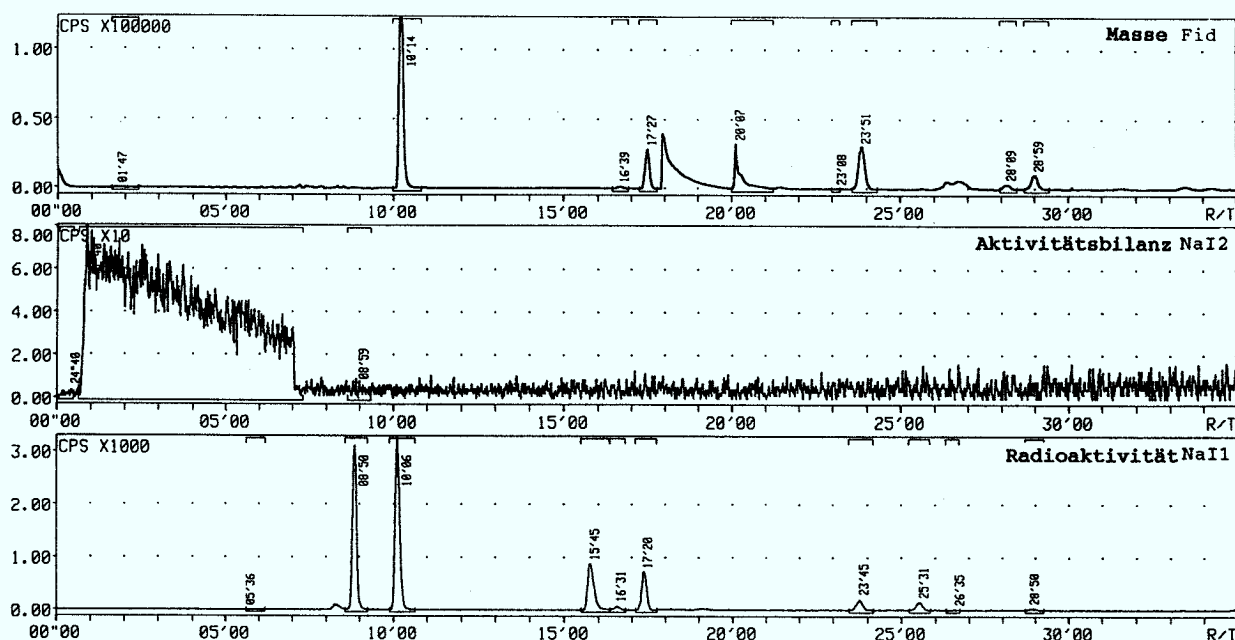


Abb. 9: Radiochromatogramm einer $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{CH}_4$ -Gasmischung nach Probenkonzentrierung auf einer Vorsäule, Temperaturprogramm für Säule A (siehe Text). 1. Radioaktivität, 2. Aktivitätsbilanz, 3. Masse des Trägers

In Abb. 10 ist ein vergleichbares Radiochromatogramm für die Trennung von $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -Gasmischungen gezeigt. Die digitale Datenerfassung der WLD bzw. FID-Detektorsignale erfolgte über einen 100 kHz Analog-Digitalkonverter. Diese Signale wurden ebenso wie die $\text{NaI}(\text{Tl})$ -Detektorsignale mit einem 3-Kanal-Quad-Counter 974 der Firma Ortec über eine RS 232-Schnittstelle in

einen IBM-Personal-Computer eingelesen und anschließend mit einer Vielkanal-Software von ORTEC ausgewertet.

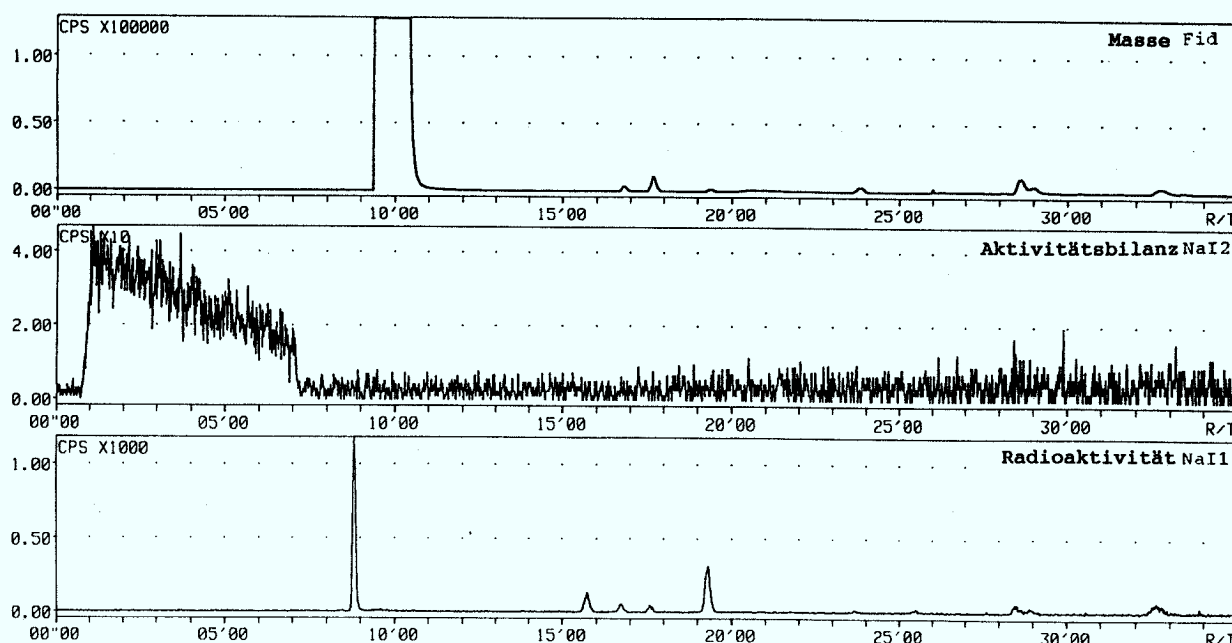


Abb. 10: Radiochromatogramm einer $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -Gasmischung nach Probenkonzentrierung auf einer Vorsäule, Temperaturprogramm für Säule A (siehe Text). 1. Radioaktivität, 2. Aktivitätsbilanz, 3. Masse des Trägers

Später wurde zur Datenerfassung und Chromatogrammauswertung das Programm Ramona von der Firma Raytest eingesetzt. Die Detektorsignale werden hierbei über Multiscalerkarten erfaßt, die als Zusatzkarten in einen Personalcomputer eingebaut werden.

2.9.2 Flüssigchromatographie (HPLC)

Die Trennungen der ^{11}C -Produkte wurden mit einem Gradienten-HPLC-System von Beckman Instruments durchgeführt. Zur Detektion der Massenpeaks waren ein UV-Spektrophotometer und ein Differentialrefraktometer angeschlossen. Die Radioaktivitätsmessung erfolgte mit zwei $\text{NaI}(\text{Tl})$ -Bohrlochdetektoren mit 50 bzw. 75 μl Detektionsvolumen. Zur Aliquotisierung und zur

den verwendeten analytischen Säulen angeschlossen. Die Chromatogramme wurden mit dem Radiochromatographie-System Ramona von Raytest aufgenommen und ausgewertet. Folgende Säulen und Eluentien wurden verwendet:

A: Nucleosil C-18 5 μm , 250 mm x 4 mm ID

Eluens: Oktansulphonsäure $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l in Pufferlösung pH 3,5,
Flow: 1 ml/min

B: Kationentrennsäule LCA KO1

Eluens: $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l HNO_3 , Flow: 2 ml/min

Die Retentionsvolumina der untersuchten Produkte sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Bruttoretentionsvolumina V_{br} (ml) der untersuchten Produkte bei zwei verschiedenen HPLC-Säulen

Substanz	Säule A	Säule B
NH_4^+	2,4	3,6
CH_3OH	2,4	1,5
CH_2NOH	2,5	1,6
CH_3NH_3^+	9,2	4,9
$\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$	11,1	
$\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$	13,4	
$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$	2,4	

3. VERSUCHSERGEBNISSE

3.1. Rückstoßexperimente in binären Gasmischungen

3.1.1. Dosisabhängigkeit der radiochemischen ^{11}C -Produktausbeuten in gasförmigen H_2O - NH_3 -Gemischen

Die Reaktionen von Rückstoßkohlenstoff-11 mit gasförmigen Wasser-Ammoniak-Mischungen wurden in drei Mischungsverhältnissen als Funktion der Strahlendosis untersucht.

Ausgehend von einem Wasserdampfpartialdruck von 2600 Pa bei 295 K wurden Mischungen von 3400, 5000 und 10^4 Pa Gesamtdruck eingesetzt. In Abb. 11 sind die Ergebnisse der Reaktion von Kohlenstoff-11 im System H_2O - NH_3 mit dem Gesamtdruck von 3300 Pa graphisch wiedergegeben. Dargestellt ist die Dosisabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der hauptsächlich gebildeten ^{11}C -Produkte im Bereich von $6 \cdot 10^{-3}$ bis 35 eV/Molekül. Neben den eingezeichneten Produkten ^{11}CO , $^{11}\text{CH}_4$ und $^{11}\text{CO}_2$ wurden noch Spuren von $^{11}\text{CH}_2\text{O}$, $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ und $^{11}\text{CH}_2\text{NOH}$ gefunden. Die Tabelle der einzelnen Mittelwerte mit den Abweichungen Anhang aufgeführt.

Bei kleinen Dosen von $6 \cdot 10^{-3}$ bis $4 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ist ^{11}CO das eindeutige Hauptprodukt mit 98 % der induzierten ^{11}C -Aktivität. Mit zunehmender Dosis nimmt die radiochemische Ausbeute an ^{11}CO langsam ab und erreicht noch ca. 75 % bei einer Dosis von 1 eV/Molekül. Wie in Abb. 11 zu sehen ist, fällt die ^{11}CO -Ausbeute mit Erhöhung der Dosis schneller ab, bleibt aber selbst bei 35 eV/Molekül mit 35 % noch dominierend.

Die Bildung von $^{11}\text{CH}_4$ setzt merklich erst im Bereich oberhalb von $5 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ein. Bei 0,5 eV/Molekül beträgt die Ausbeute an $^{11}\text{CH}_4$ ca. 10 %. Mit weiterer Erhöhung der Dosis auf 5 eV/Molekül nimmt die Ausbeute stetig zu und erreicht einen Wert von ca. 33 %, der auch bei der höchsten Dosis von 35 eV/Molekül innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleibt.

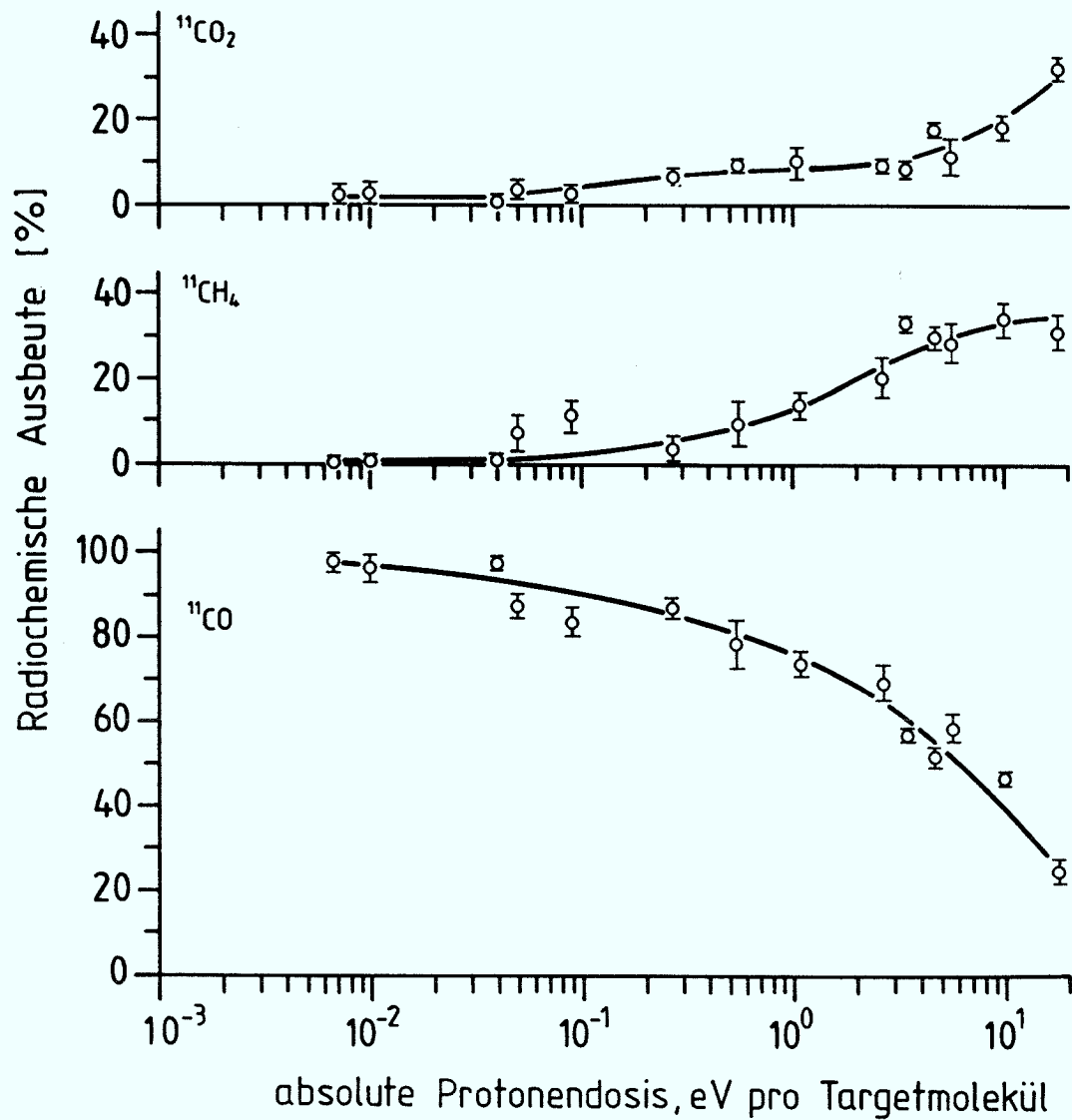


Abb. 11: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeuten im System $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ im Molverhältnis 3:1 bei einem Gesamtdruck von 3400 Pa und 295 K im Dosisbereich von $6 \cdot 10^{-3}$ bis 20 eV/Molekül

Die Ausbeute an $^{11}\text{CO}_2$ ist im Dosisbereich von $6 \cdot 10^{-3}$ bis $0,03$ eV/Molekül sehr niedrig und steigt nur sehr langsam auf 2-3 % an. Radiochemische Ausbeuten von ca. 10% $^{11}\text{CO}_2$ werden bei etwa 2 eV/Molekül erreicht. Erst bei Dosiswerten oberhalb von 10 eV/Molekül ist ein steiler Anstieg der $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute auf 33 % bei 35 eV/Molekül zu verzeichnen. Die Aktivitätsbilanz aller identifizierter Produkte ist über den gesamten Dosisbereich stets > 95 %.

Bei einer Erhöhung der NH_3 -Konzentration auf einen Gesamtdruck von 5000 Pa im System $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ im Mischungsverhältnis 1:1 zeigt die Produktverteilung im Dosisbereich von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül keine signifikanten Abweichungen im Vergleich mit den Ergebnissen bei einem $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischungsverhältnis von 3:1 bei 3300 Pa (s. Abb. 12). Die ^{11}CO -Ausbeute erreicht jetzt Werte von 97 % und fällt mit steigender Dosis kontinuierlich und gleichförmig auf einen Wert von ca. 47 % bei einer Dosis von 17 eV/Molekül ab.

Die Bildung von $^{11}\text{CH}_4$ im äquimolaren $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -System erfolgt im untersuchten Dosisbereich in nahezu vergleichbarer Ausbeute wie im System mit dreifachem H_2O -Überschuß. Nur bei hohen Dosen läßt sich aus der Abb. 12 eine weiter steigende Tendenz für $^{11}\text{CH}_4$ ablesen.

Die Ausbeute an $^{11}\text{CO}_2$ im äquimolaren $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -System beträgt im Dosisbereich von $6 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül 2-3 %. Bei einer Erhöhung der Dosis auf 0,1 eV/Molekül steigt die Ausbeute an $^{11}\text{CO}_2$ auf ca. 12 % an. Innerhalb der Fehlergrenzen von ca. 3 % bleibt die radiochemische Ausbeute an $^{11}\text{CO}_2$ selbst bei hohen Dosen von 20 eV/Molekül konstant. Die Aktivitätsbilanz aller identifizierten Produkte ist auch hier über den gesamten Dosisbereich > 95 %.

Die Ergebnisse der radiochemischen Ausbeuten in $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Gas-mischungen von 10^4 Pa Gesamtdruck, entsprechend einem Molverhältnis von 1:3 sind in Abb. 13 als Funktion der absoluten

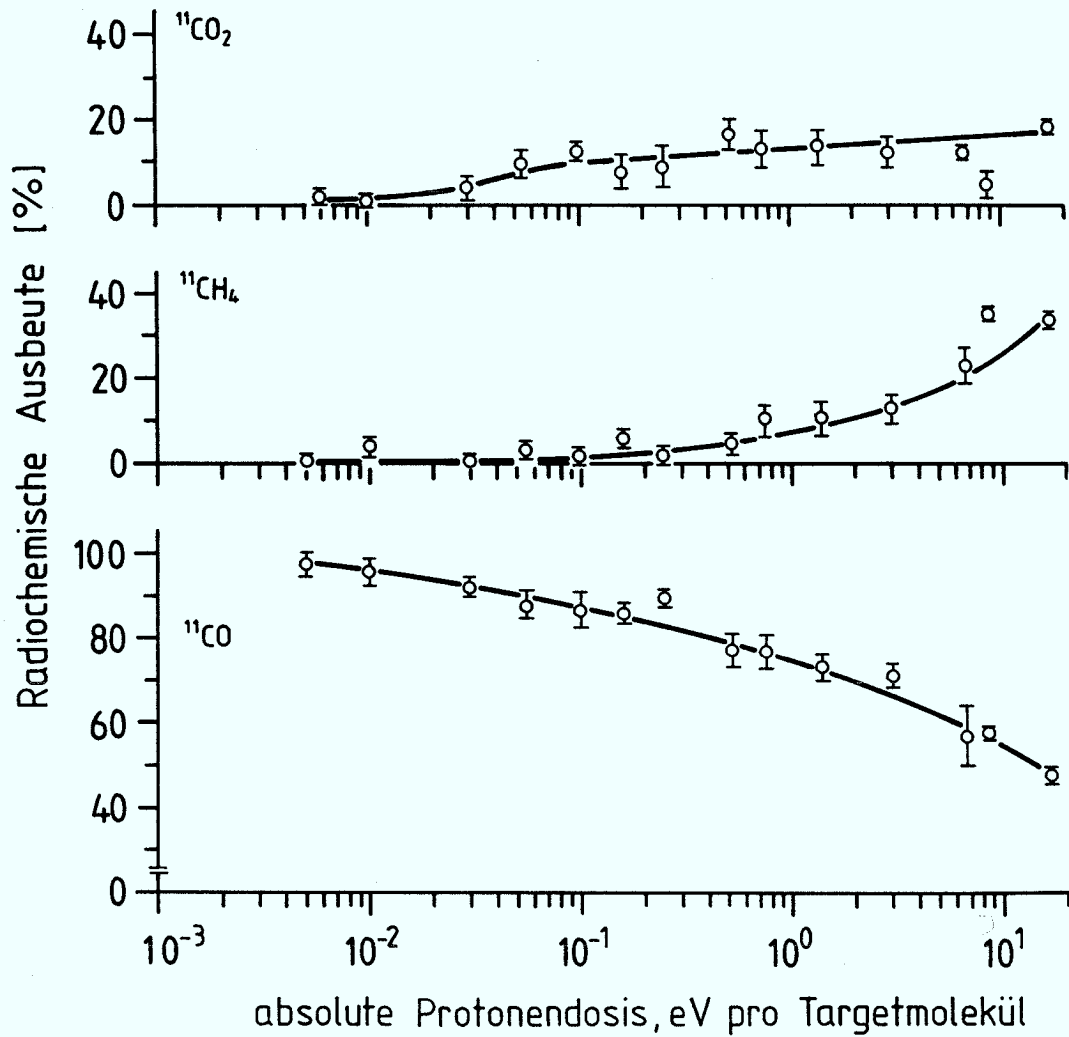


Abb. 12: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute im System $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ im Molverhältnis 1:1 bei einem Gesamtdruck von 5000 Pa und 295 K im Dosisbereich von $5 \cdot 10^{-3}$ bis 20 eV/Molekül

Dosis wiedergegeben. Die einzelnen Mittelwerte sind im Anhang aufgeführt. Auch bei diesem weiteren Anstieg der NH_3 -Konzentration ist das bevorzugte Primärprodukt bei den kleinsten angewendeten Dosen von $5 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül wiederum ^{11}CO mit ca. 95 % der Gesamtaktivität. Die Ausbeute fällt mit zunehmender Dosis langsam auf ca. 90 % bei $3 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ab. Im Dosisbereich von $5 \cdot 10^{-2}$ bis $8 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ändert sich die radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte drastisch. Die ^{11}CO -Ausbeute fällt hier von 90 % auf ca. 60 % ab. Oberhalb einer Dosis von 0,1 eV/Molekül, bei der noch ca. 50 % ^{11}CO gebildet werden, zeigt die Ausbeutekurve einen fast linearen Abfall auf ca. 20 % bei der höchsten Dosis von 30 eV/Molekül.

Die $^{11}\text{CH}_4$ -Ausbeutekurve nimmt in diesem Mischungsverhältnis einen spiegelbildlichen Verlauf zur ^{11}CO -Ausbeute. Die Bildung von $^{11}\text{CO}_2$ ist in diesem Mischungsverhältnis praktisch nur im unteren Dosisbereich zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $8 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül zu beobachten. Bei der kleinsten angewendeten Dosis von $5 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül ergibt sich eine $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute von ca. 2 %. Besonders auffallend ist der intermediäre Anstieg der $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute auf 3-5 % bei $3 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül, die bei $8 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül wieder auf Werte unter 1 % zurückfällt. Bei weiterer Erhöhung der Dosis bleibt über einen Bereich von zwei Zehnerpotenzen die $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute unter 1 %. Erst oberhalb von 10 eV/Molekül ist ein leichter Anstieg auf 2 %, mit steigender Tendenz, zu verzeichnen. Die höchste Dosis von 30 eV/Molekül ergab eine $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute von ca. 4 %. Neben den Hauptprodukten ^{11}CO , $^{11}\text{CH}_4$ und $^{11}\text{CO}_2$ wurden noch geringe Mengen an $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$, $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ und $^{11}\text{CH}_2\text{NOH}$ gemessen, deren Ausbeuten im Anhang aufgeführt sind. Sie waren stets < 5 %.

Alle Ausbeutekurven zeigen den Übergang von einem Bereich in dem die Primärprodukte dominieren, zu einem Bereich in dem die Radiolyse überwiegt. Bei einem NH_3 -Molenbruch von 0.75 liegt der gut erkennbare Wendepunkt bei einer Dosis von 6 bis $8 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül.

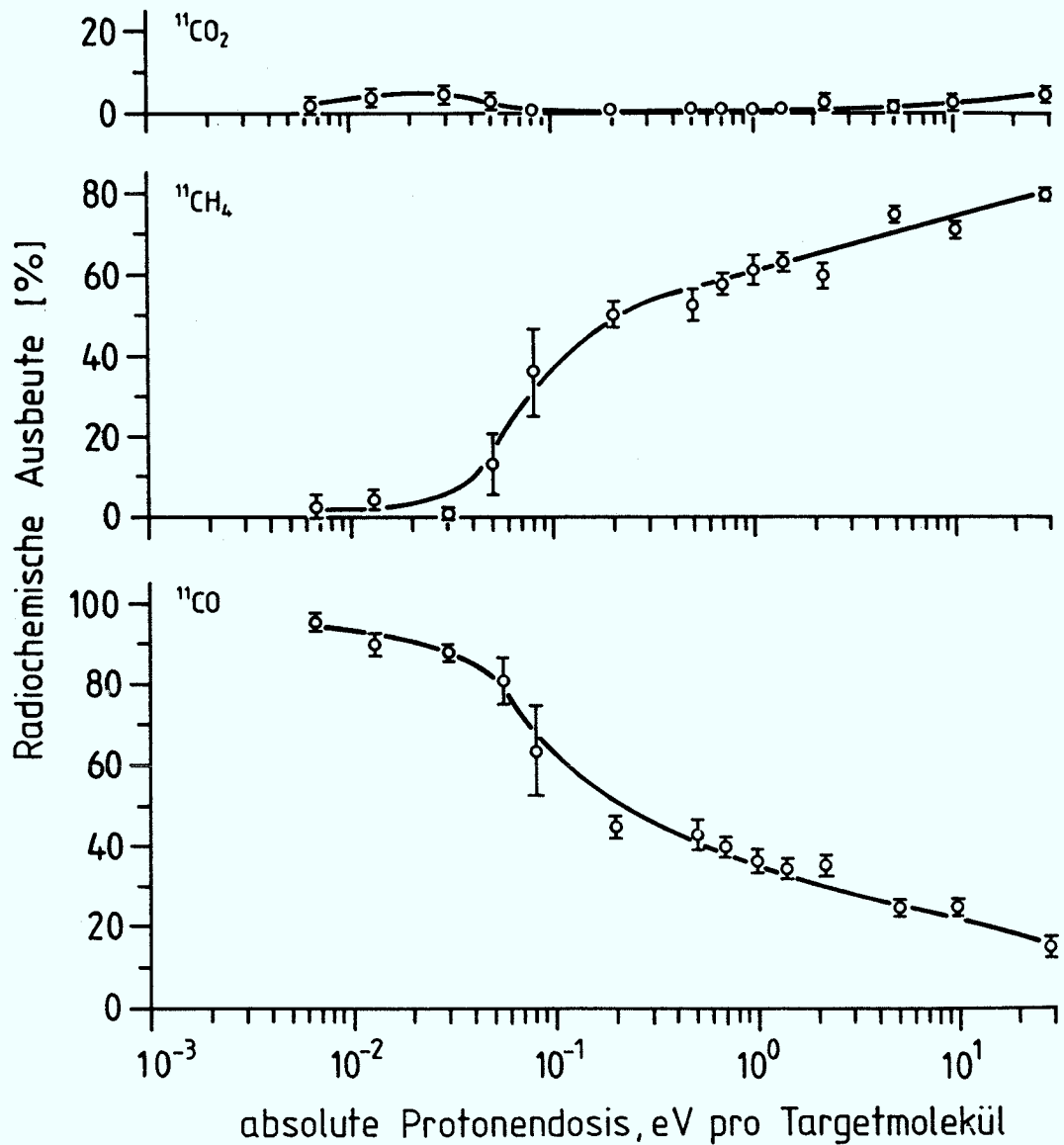


Abb. 13: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute im System $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ im Molverhältnis 1:3 bei einem Gesamtdruck von 10000 Pa und 295 K im Dosisbereich von $6 \cdot 10^{-3}$ bis 30 eV/Molekül

3.1.2. Dosisabhängigkeit der radiochemischen ^{11}C -Produktausbeuten in gasförmigen $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -Gemischen

Im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ wurden die Reaktionsprodukte im Dosisbereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis 15 eV/Molekül untersucht. Die $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -Gasmischungen wurden ausgehend von 2600 Pa H_2O -Partialdruck entsprechend den Molverhältnissen 3:1, 1:1 und 1:3 auf Gesamtdrücke von 3400 Pa, 5000 Pa und 10^4 Pa eingestellt. Die Tabellen mit den einzelnen mittleren radiochemischen Ausbeuten mit ihrer Fehlerbreite sind im Anhang aufgeführt.

Die in den Abbildungen 14 bis 16 wiedergegebenen Werte wurden mit den $^{16}\text{O}(\text{p}, \alpha \text{pn})^{11}\text{C}$ bzw. $^{12}\text{C}(\text{p}, \text{pn})^{11}\text{C}$ -Reaktionen mit 45 MeV Protonen (gefüllte Kreise) und der $^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion mit 36 MeV $^3\text{He}^{2+}$ (offene Kreise) erhalten.

In Abb. 14 sind die radiochemischen Ausbeuten der ^{11}C -Produkte bei einem Gesamtdruck von 3400 Pa als Funktion der absorbierten Dosis aufgetragen. Die ^{11}C -Primärprodukte bei einer Dosis von $2 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül sind ^{11}CO mit ca. 60 %, $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$ mit ca. 21 % und $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ mit ca. 10 %. Daneben werden noch ca. 5% $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ gebildet. Während die ^{11}CO -Ausbeute über den gesamten untersuchten Dosisbereich annähernd konstant bleibt, zeigen die $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$ - und die $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ -Ausbeuten signifikante Dosisabhängigkeiten. Im Bereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $8 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ist für die $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$ -Ausbeute noch keine Dosisabhängigkeit zu beobachten. Erst oberhalb von 0,1 eV/Molekül fällt die Ausbeute drastisch ab und liegt ab etwa 1 eV/Molekül unter 2 %. Die $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ -Ausbeute nimmt mit zunehmender Dosis leicht ab und erreicht bei einer Dosis von $8 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül noch ca. 5 %. Die weitere Erhöhung der Dosis bewirkt auch hier einen starken Rückgang der $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ -Ausbeute. Oberhalb einer Dosis von 0,2 eV/Molekül bewegt sich die $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ -Ausbeute unter 1 %. Der Rückgang der $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$ - und der $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ -Ausbeuten ist mit der Bildung des $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_6$ verknüpft. Im

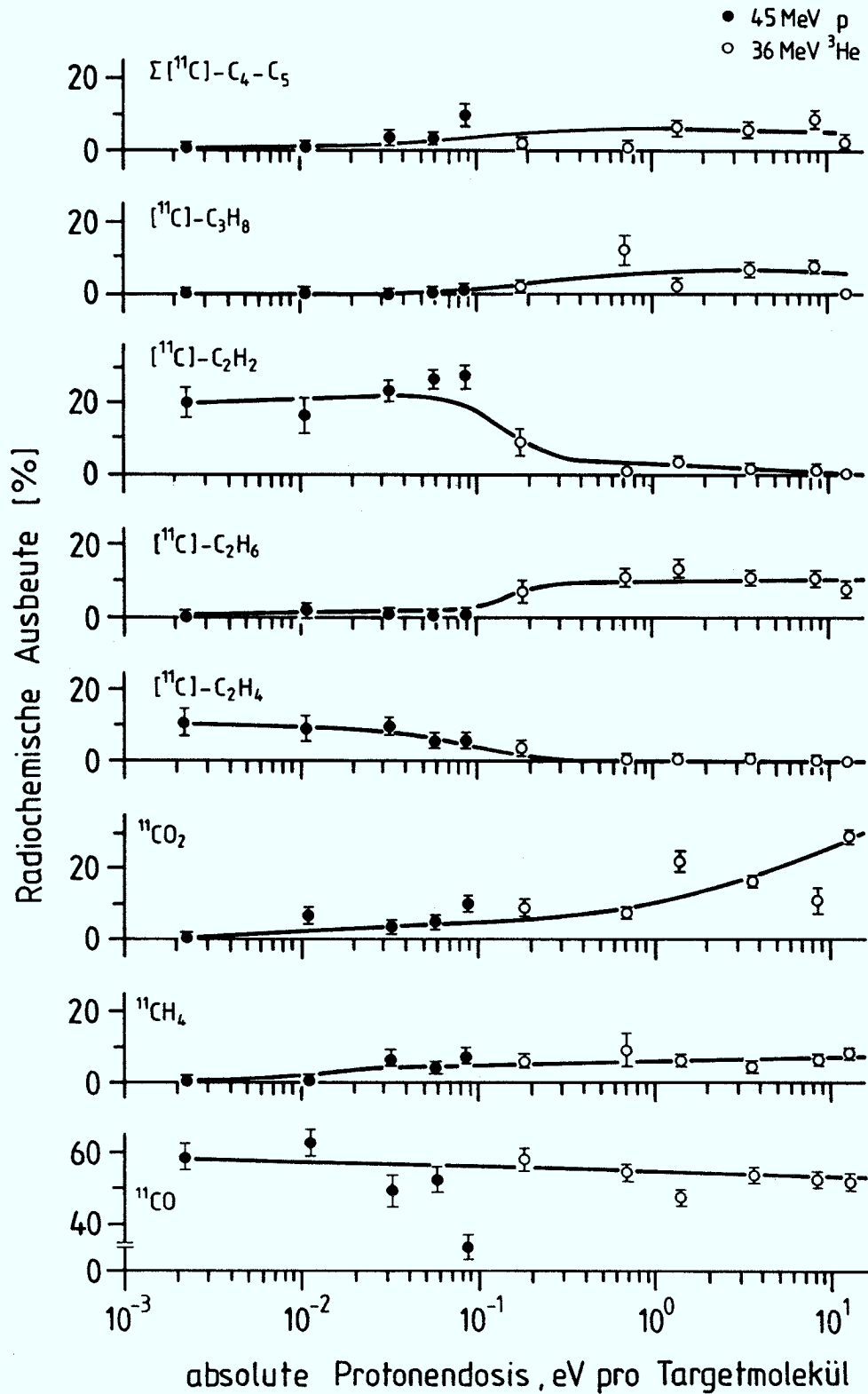


Abb. 14: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute im System $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ im Molverhältnis 3:1 bei einem Gesamtdruck von 3400 Pa und 295 K im Dosisbereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis 13 eV/Molekül

Bereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $0,1$ eV/Molekül liegt die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_6$ -Ausbeute unter 1 %. Erst oberhalb von $0,1$ eV/Molekül steigt sie rasch auf ca. 10 % an. Die weitere Dosiserhöhung bewirkt keine merkliche Änderung dieser Ausbeute mehr. Ebenso wie die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_6$ -Bildung tritt die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_3\text{H}_8$ -Bildung erst oberhalb von $0,1$ eV/Molekül auf. Mit zunehmender Dosis werden Werte von ca. 7 % bei 10 eV/Molekül erreicht.

Die höheren Produkte, als Summe von $[^{11}\text{C}]\text{-Buten}$ bis $[^{11}\text{C}]\text{-Pentan}$ angegeben, treten ebenfalls erst oberhalb von einer Dosis von 1 eV/Molekül in Erscheinung und erreichen Ausbeuten von ca. 7 % bei 10 eV/Molekül. Neben ^{11}CO und den beschriebenen ^{11}C -markierten Kohlenwasserstoffen treten noch $^{11}\text{CH}_4$ und $^{11}\text{CO}_2$ als Reaktionsprodukte auf. Die $^{11}\text{CH}_4$ -Bildung setzt bei einer Dosis von $1 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ein. Die radiochemische Ausbeute beträgt hier ca. 1 %. Schon bei $3 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül erreicht die $^{11}\text{CH}_4$ -Ausbeute ca. 6 %. Dieser Wert bleibt auch bei den höchsten Dosen nahezu konstant. Die $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute steigt von 0,2 % bei der kleinsten Dosis auf ca. 6 % bei $1 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül an und erhöht sich bis 0,8 eV/Molekül nur geringfügig auf ca. 8 %. Oberhalb von 1 eV/Molekül nimmt die $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute bis auf ca. 30 % bei 13 eV/Molekül stark zu.

Eine Erhöhung der CH_4 -Konzentration zum äquimolaren $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ -System bei einem Gesamtdruck von 5000 Pa ergab im wesentlichen eine Zunahme der primären Ausbeuten an $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ und dementsprechend im Vergleich zum $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ -System im Verhältnis 3:1 eine Abnahme der ^{11}CO -Ausbeute. In Abb. 15 sind die radiochemischen Ausbeuten der ^{11}C -Produkte über den untersuchten Dosisbereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis 15 eV/Molekül graphisch dargestellt. Die ^{11}CO -Ausbeute ist auch hier über den ganzen Dosisbereich nahezu konstant und liegt bei etwa 48 %. Die radiochemische Ausbeute an $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ beträgt im Dosisbereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ca. 30 %. Der weitere Verlauf der $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ -Ausbeutekurve, insbesondere der Rückgang mit zunehmender Dosis, entspricht dem Kurvenverlauf im $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ -System im Molverhältnis 3:1.

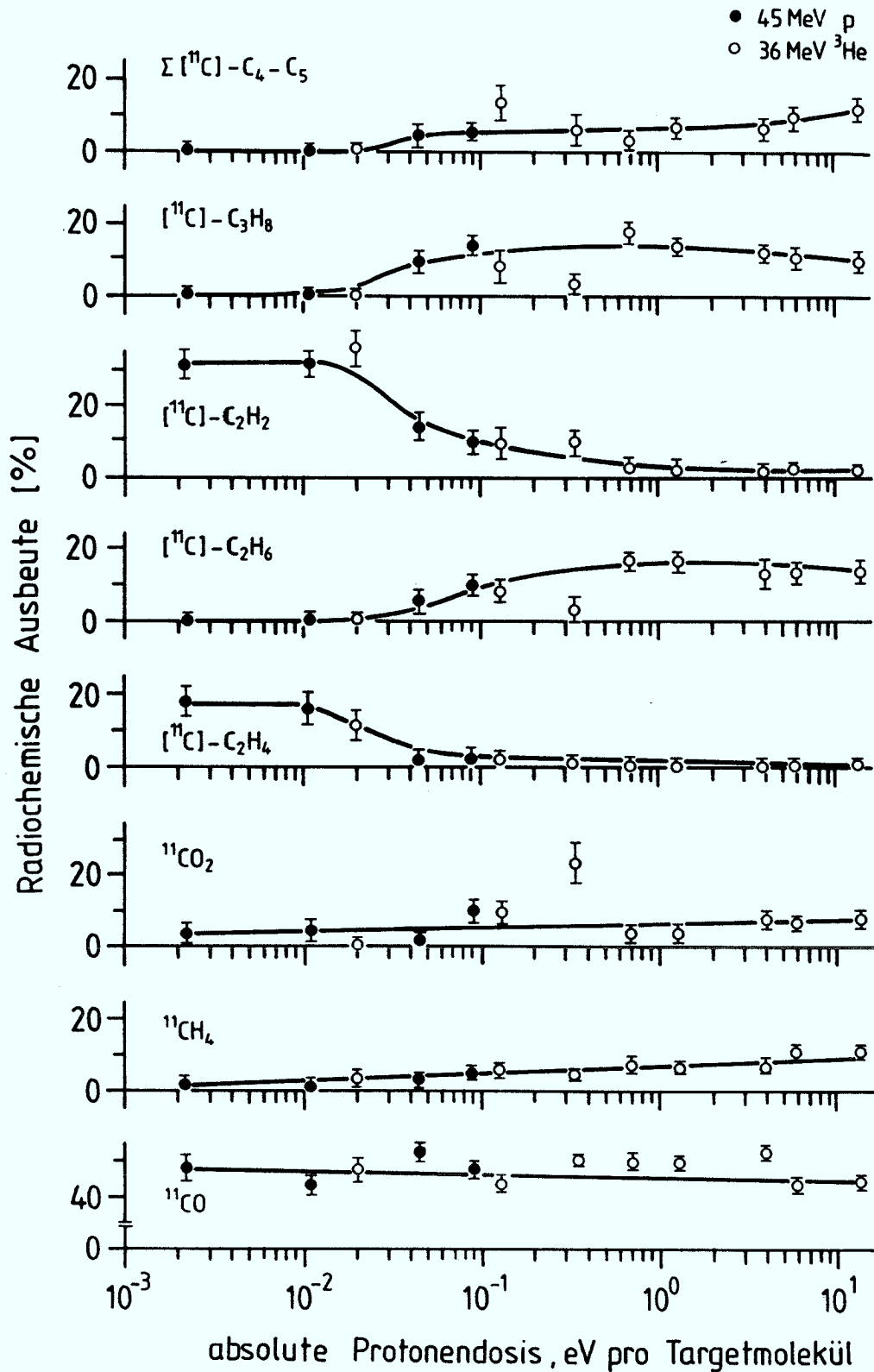


Abb. 15: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute im System $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ im Molverhältnis 1:1 bei einem Gesamtdruck von 5000 Pa und 295 K im Dosisbereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis 15 eV/Molekül

Neben der erhöhten $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ -Ausbeute ist auch eine Zunahme der primären $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ -Ausbeute auf ca. 18 % bei einer Dosis von $3 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül zu verzeichnen. Die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ -Ausbeutekurve nimmt über den untersuchten Dosisbereich den gleichen Verlauf wie im H_2O -reicheren Mischungssystem. Oberhalb von 0,1 eV/Molekül liegt die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ -Ausbeute unter 1 %. Die Bildung von $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_6$, $[^{11}\text{C}]\text{-C}_3\text{H}_8$ und den höheren Kohlenwasserstoffen setzt bei einer Dosis von $5 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ein und erreicht Ausbeuteplateaus von ca. 14 % für $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_6$, ca. 11 % für $[^{11}\text{C}]\text{-C}_3\text{H}_8$ und ca. 8 % für die Summe der höheren ^{11}C -Kohlenwasserstoffprodukte.

Für die $^{11}\text{CH}_4$ -Ausbeute läßt sich ebenfalls ein zur 3:1 Mischung vergleichbarer Kurvenverlauf feststellen. Beginnend mit einer radiochemischen Ausbeute von ca. 1 % bei einer Dosis von $3 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül, steigt die Ausbeute langsam über den gesamten Dosisbereich auf ca. 8 % bei 15 eV/Molekül an. Die $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeutekurve zeigt im Vergleich zur $\text{H}_2\text{O-CH}_4\text{-(3:1)}$ -Mischung den deutlichen Unterschied, daß sich bei hohen Dosen von 10 bis 15 eV/Molekül kein Anstieg mehr feststellen läßt. Die $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute bleibt über den gesamten Dosisbereich unter 10 % der radiochemischen Ausbeute.

Beim Übergang zu den ^{11}C -Reaktionsprodukten im methanreichen $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ -System im Molverhältnis 1:3 bei einem Gesamtdruck von 10^4 Pa bestätigt sich der Trend zu höheren $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ - und $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ -Ausbeuten (vgl. Abb. 16). Dementsprechend erreicht die primäre ^{11}CO -Ausbeute nur noch einen Wert von ca. 34 %. Innerhalb einer gewissen Fehlergrenze kann die ^{11}CO -Ausbeute über den gesamten Dosisbereich als konstant angesehen werden. Die dosisabhängigen $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ - bzw. $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ -Ausbeuten weichen nicht sonderlich von den Kurven in den beiden anderen Mischungsverhältnissen ab. Oberhalb von 0,1 eV/Molekül ist die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ -Ausbeute unter 1 % abgesunken, während die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ -Ausbeute oberhalb einer Dosis von 0,3 eV/Molekül auf ca.

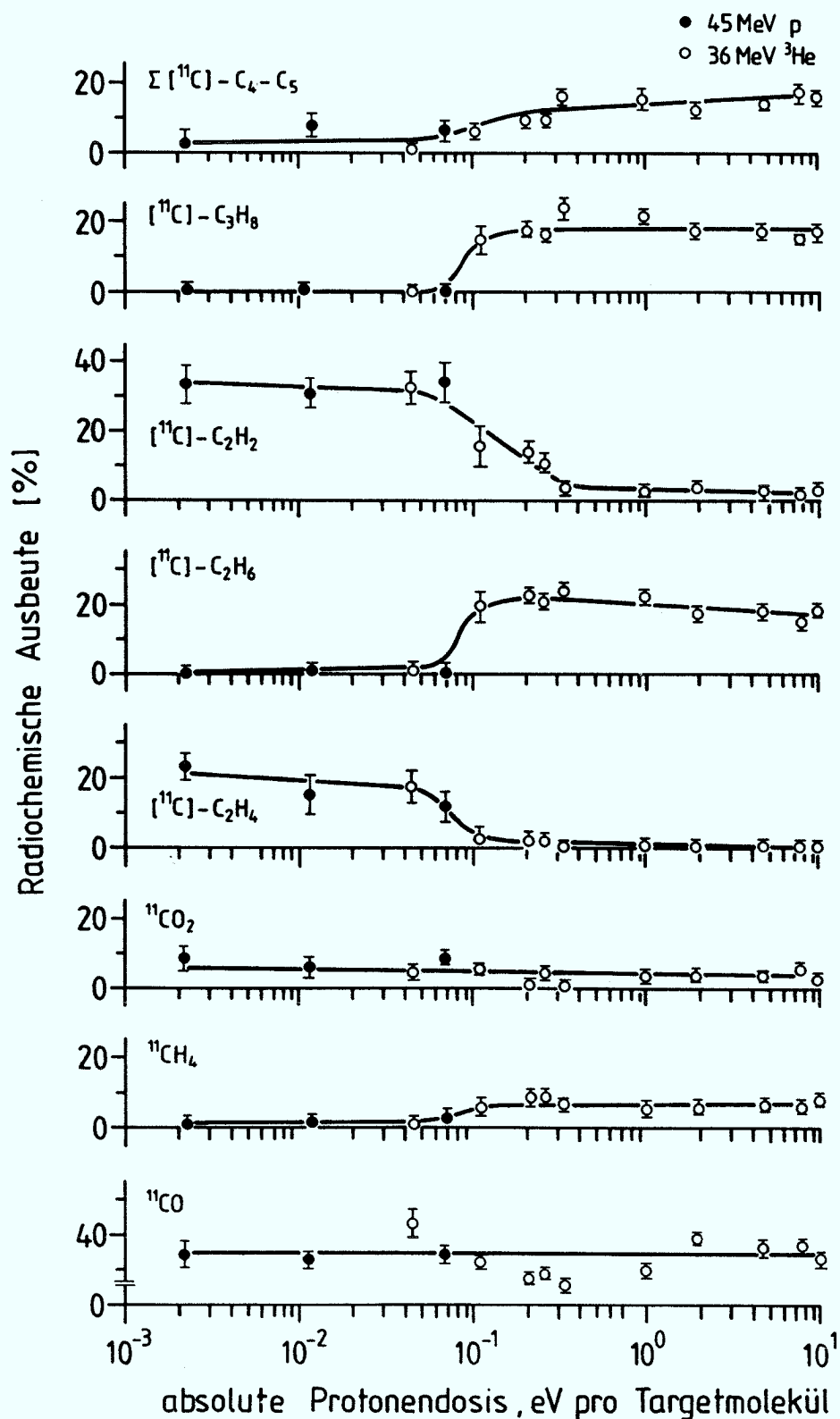


Abb. 16: Radiochemische ¹¹C-Produktausbeute im System H₂O-CH₄ im Molverhältnis 1:3 bei einem Gesamtdruck von 10000 Pa und 295 K im Dosisbereich von 2 · 10⁻³ bis 10 eV/Molekül

2 % abfällt. Die $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute ist über den ganzen Dosisbereich relativ gering bei ca. 4 %.

Ebenso verhält es sich mit der Ausbeute an ^{11}C -Methan, die fast vergleichbar zu den anderen zwei $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -Mischungsverhältnissen unter 1 % im unteren Dosisbereich ist und oberhalb von 0,1 eV/Molekül nur ca. 7 % der radiochemischen Ausbeute erreicht. Die ^{11}C -Ethan- und die ^{11}C -Propan-Bildung setzt merklich bei einer Dosis von 0,1 eV/Molekül ein und erreicht Plateaus von ca. 22 % für ^{11}C -Ethan sowie ca. 18 % für ^{11}C -Propan. Die Summe der höheren Kohlenwasserstoffe erreicht ca. 15 % oberhalb von 0,3 eV/Molekül. Insgesamt sind die einzelnen ^{11}C -Produktausbeuten oberhalb von 0,3 eV/Molekül als konstant anzusehen. Die Übergänge von Primärprodukten zu sekundären Radiolyseprodukten vollzieht sich bei Dosen von 3 bis $9 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül.

3.1.3. Dosisabhängigkeit der radiochemischen ^{11}C -Produktausbeuten in gasförmigen $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -Gemischen

Die Dosisabhängigkeit der Reaktionen von ^{11}C -Rückstoßatomen im $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -System wurde in fünf Mischungsverhältnissen mit einem NH_3 -Molenbruch von 0,9, 0,75, 0,5, 0,25 und 0,1 bei einem Gesamtdruck von 10^5 Pa untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 17 bis 21 graphisch wiedergegeben. Die Tabellen mit den einzelnen radiochemischen Ausbeuten sind im Anhang aufgeführt. Charakteristische primäre Produkte im $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -System sind ^{11}C -Ethin, ^{11}C -Ethen, ^{11}C -Methan und ^{11}C -Methylamin, deren relative Ausbeute stark vom NH_3 -Anteil abhängig ist.

Bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,9 und einer Dosis von $3 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül beträgt die radiochemische Ausbeute an ^{11}C -Methylamin, ebenso wie die von ^{11}C -Methan ca. 18 %, während ^{11}C -Ethin zu ca. 38 % und ^{11}C -Ethen zu ca. 30 % gebildet werden. Eine Dosiserhöhung um eine Dekade auf $3 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül

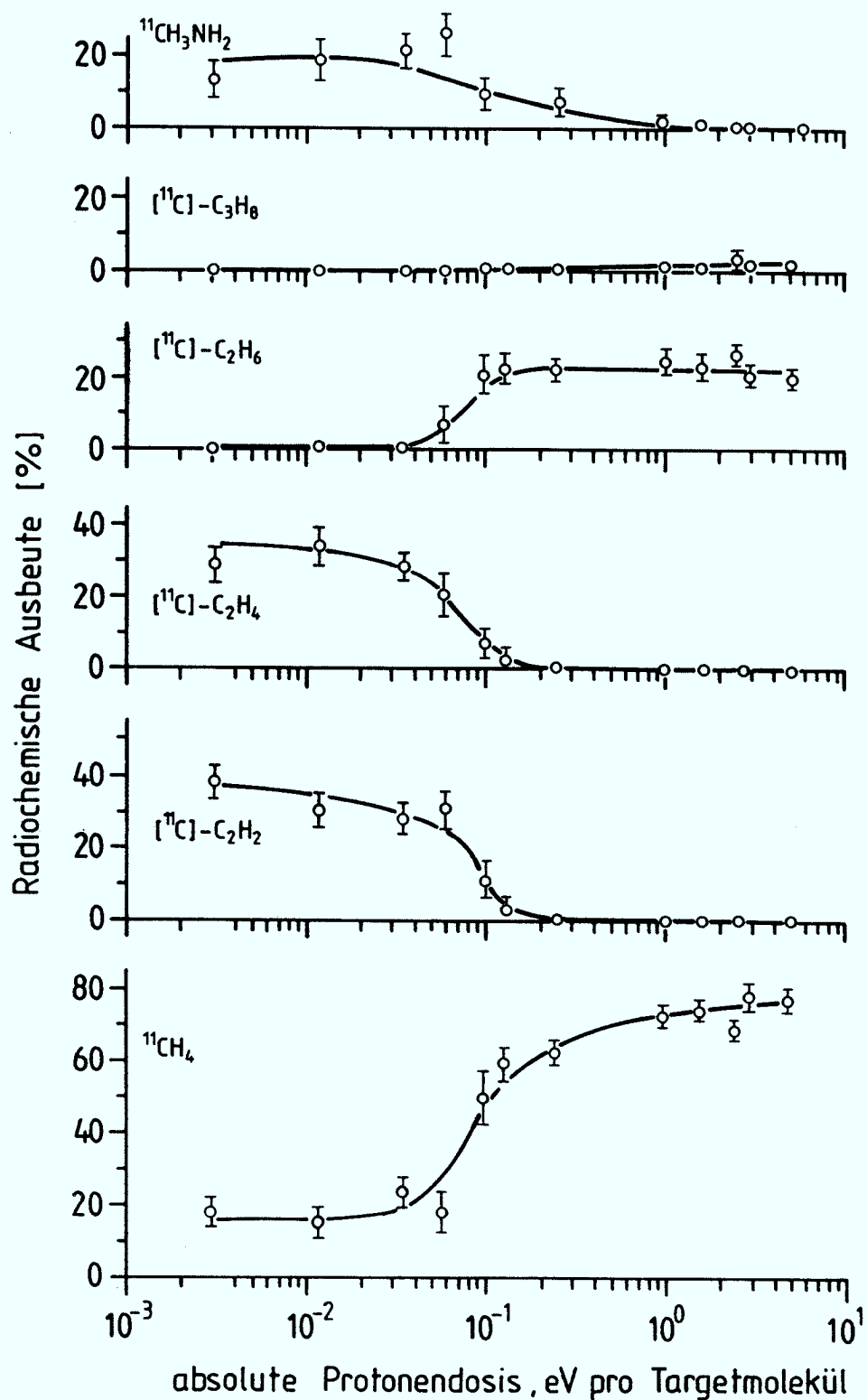


Abb. 17: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute im System $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,9 und einem Gesamtdruck von 10^5Pa und 295K

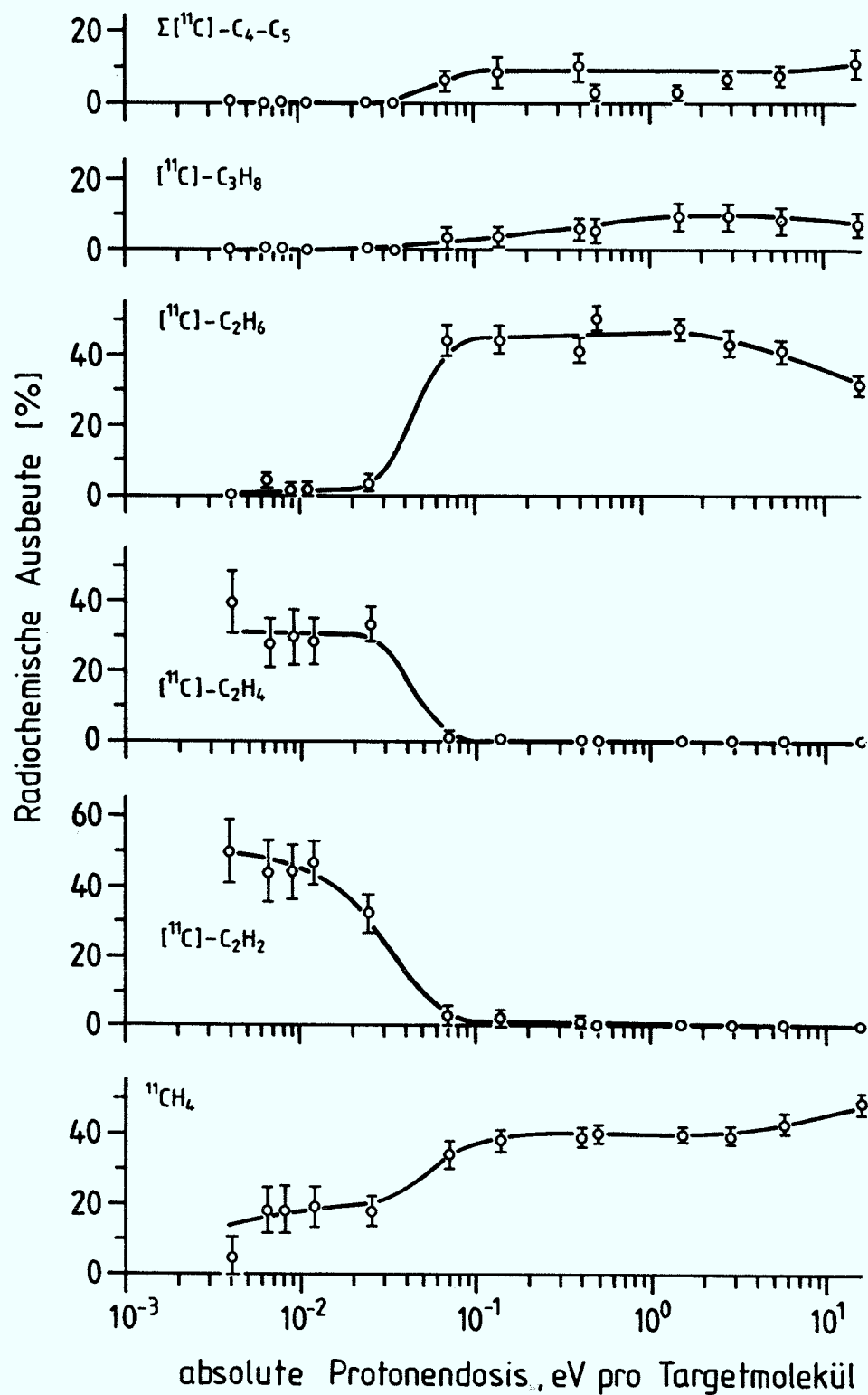


Abb. 18: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute im System $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,75 und einem Gesamtdruck von 10^5 Pa und 295 K

bewirkt keine merkliche Änderung der Ausbeuten. Erst im kritischen Dosisbereich zwischen 0,8 und 1,5 eV/Molekül ändert sich das Produktspektrum drastisch (vgl. Abb. 17). Die Ausbeuten an $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ gehen praktisch auf Null zurück. Der Rückgang der $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Ausbeute verläuft etwas langsamer, so daß erst bei einer Dosis von 1 eV/Molekül der Spurenbereich erreicht ist. Im Gegensatz dazu steigt die $^{11}\text{CH}_4$ -Ausbeute bei 0,1 eV/Molekül sehr steil auf ca. 60 % an und erreicht oberhalb von 2 eV/Molekül sogar Sättigungswerte von ca. 78 %. Neben der $^{11}\text{CH}_4$ -Zunahme setzt auch die Bildung von ^{11}C -Ethan ein. Im Dosisbereich von $6 \cdot 10^{-2}$ bis 0,1 eV/Molekül steigt die Ausbeute von 0,5 % bis auf ca. 23 % an. Die Erhöhung der Dosis auf 5 eV/Molekül bewirkt dann wieder eine leichte Abnahme der ^{11}C -Ethan-Ausbeute auf ca. 20 %.

Als weiteres ^{11}C -markiertes Produkt ist noch ^{11}C -Propan zu nennen. Die Ausbeute erreicht jedoch lediglich ca. 1,5 % bei der höchsten Dosis von 5 eV/Molekül. Eine Erhöhung des CH_4 -Anteils auf einen NH_3 -Molenbruch von 0,75 bewirkt eine Verschiebung der ^{11}C -Produkte nach höheren radiochemischen Ausbeuten an ^{11}C -Ethin und ^{11}C -Ethen (vgl. Abb. 17). Im Unterschied zu der Dosisabhängigkeit bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,9 beginnt in diesem Mischungsverhältnis der kritische Dosisbereich bereits bei etwa $3 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül und endet bei $7 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül. Oberhalb dieser Dosiswerte liegen die ^{11}C -Ethin- und ^{11}C -Ethen-Ausbeuten unter 1 %. Die radiochemische Ausbeute an $^{11}\text{CH}_4$ steigt auf ca. 40 % an, bleibt bis etwa 3 eV/Molekül konstant und erhöht sich noch auf ca. 48 % bei 15 eV/Molekül.

Das zweite Hauptprodukt oberhalb der kritischen Dosis ist neben $^{11}\text{CH}_4$ mit ca. 45 % radiochemischer Ausbeute ^{11}C -Ethan. Auch hier ist die Ausbeute bis etwa 3 eV/Molekül konstant, fällt dann jedoch wieder auf ca. 32 % bei 15 eV/Molekül ab. In deutlichem Maße werden auch ^{11}C -markierte drei- oder mehratomige Kohlenwasserstoffe gebildet. Die ^{11}C -Propan-Ausbeute erreicht einen Sättigungswert von ca. 10 % oberhalb einer

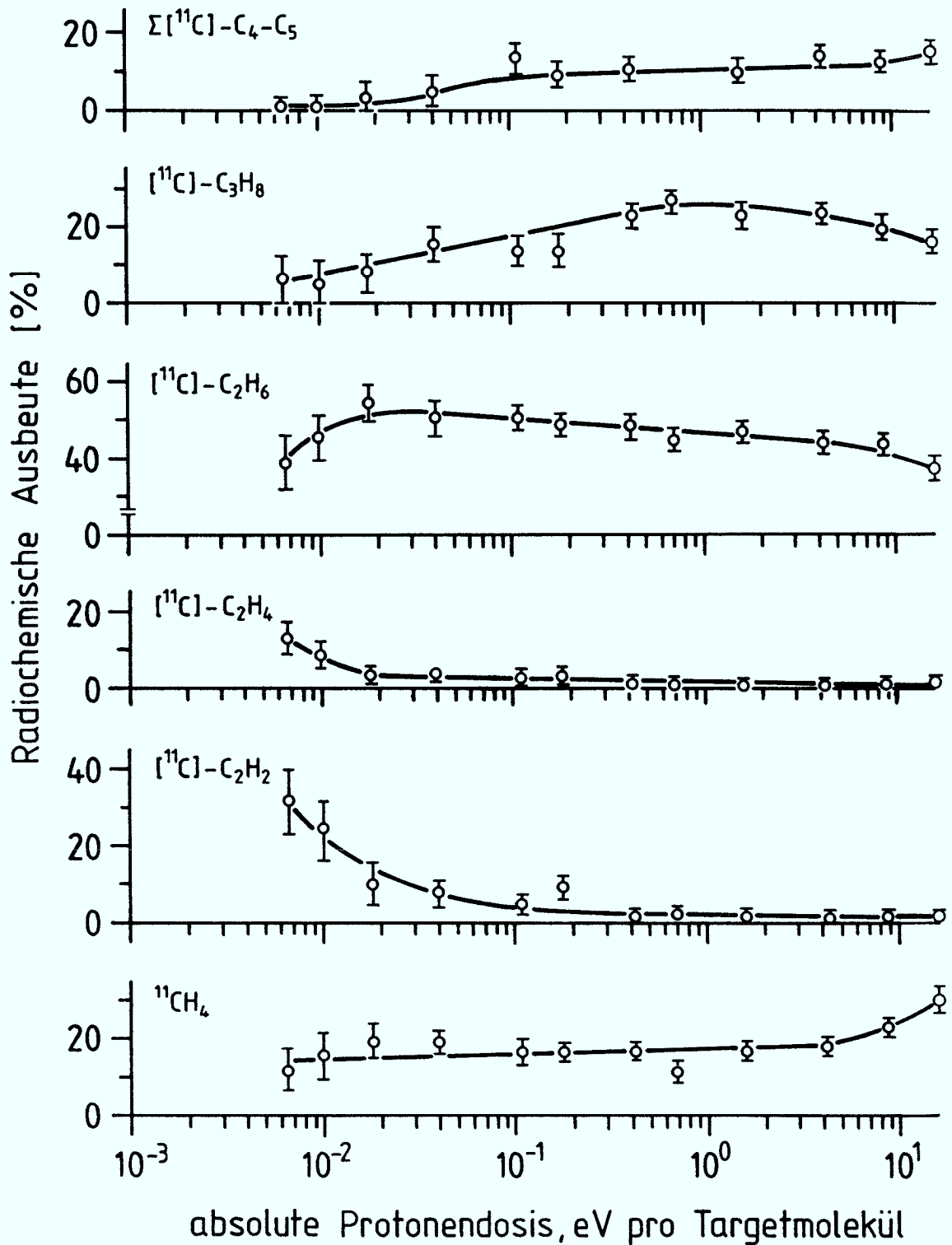


Abb. 19: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute im System $\text{NH}_3 - \text{CH}_4$ bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,5 und einem Gesamtdruck von 10^5 Pa und 295 K

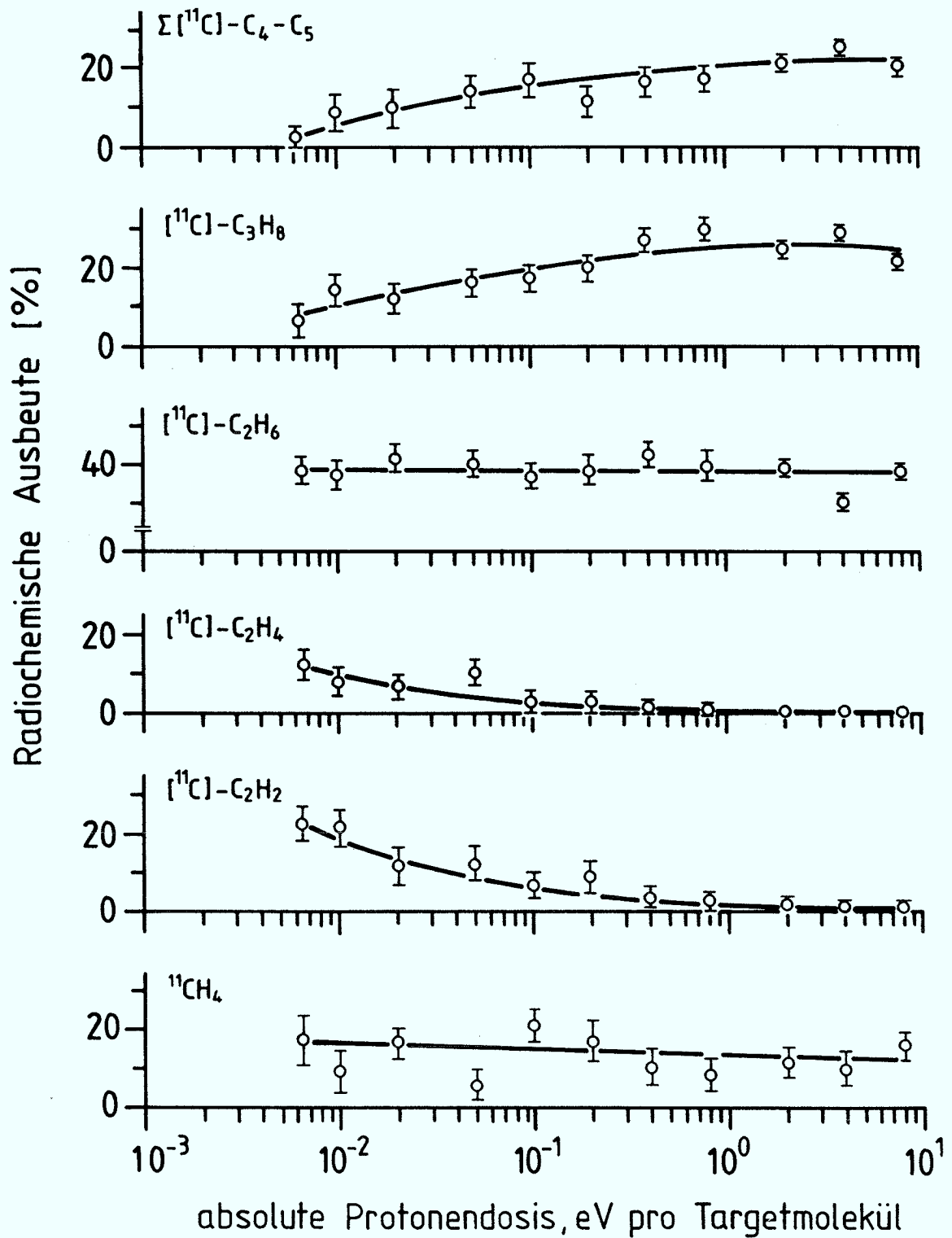


Abb. 20: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute im System $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,25 und einem Gesamtdruck von 10^5 Pa und 295 K

Dosis von 1 eV/Molekül. Die Summe der [^{11}C]- C_4 - C_6 -Verbindungen mit dem Schwerpunkt auf der Bildung von [^{11}C]- $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ erreicht ebenfalls ca. 10 % der radiochemischen Ausbeute. Im äquimolaren NH_3 - CH_4 -System liegt der "Umschlagspunkt", der Wert für die kritische Dosis, schon unter dem untersuchten Dosisbereich, das heißt die Ausbeuten der Primärprodukte sind durch radiolytische Folgereaktionen bereits verändert. Wie aus Abb. 19 zu sehen ist, wird bei $6 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ca. 40 % ^{11}C -Ethan gebildet. Die ^{11}C -Propan-Ausbeute liegt hier bereits bei ca. 5 %. Demgegenüber beträgt die Ausbeute an ^{11}C -Ethen nur noch ca. 12 % und die ^{11}C -Ethin-Ausbeute noch ca. 30 %. Im Unterschied zu den beiden NH_3 -reicheren Systemen zeigen die Ausbeutekurven von ^{11}C -Ethin und ^{11}C -Ethen einen langsameren Abfall mit zunehmender Dosis. Dieser Befund tritt bei den CH_4 -reicheren Systemen in Abb. 20 und 21 noch stärker hervor. Die $^{11}\text{CH}_4$ -Ausbeute ist über den gesamten Dosisbereich nahezu konstant bei ca. 17 %. Eine Zunahme der Ausbeute tritt oberhalb von 8 eV/Molekül auf. Sie erreicht bei einer Dosis von 16 eV/Molekül ca. 30 %.

Die Steigerung des CH_4 -Anteils auf einen NH_3 -Molenbruch von 0,25 führt zur weiteren Abnahme der radiochemischen Ausbeuten an ^{11}C -Ethin und ^{11}C -Ethen. Bei der kleinsten angewandten Dosis von $6 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül werden nur noch ca. 21 % ^{11}C -Ethin und ca. 12 % ^{11}C -Ethen gebildet (vgl. Abb. 20). Mit einer Erhöhung der Dosis nehmen die Ausbeuten kontinuierlich ab, so daß bei 1 eV/Molekül die radiochemischen Ausbeuten weniger als 1 % betragen. Die $^{11}\text{CH}_4$ -Ausbeute erreicht noch ca. 12 % im Bereich von $6 \cdot 10^{-3}$ bis 4 eV/Molekül. Oberhalb dieser Dosis zeigt die $^{11}\text{CH}_4$ -Ausbeute wieder leicht steigende Tendenz.

Im Gegensatz dazu ist die Ausbeute an ^{11}C -Ethan über den gesamten Dosisbereich nahezu konstant bei ca. 40 %. Deutlich erhöht sind die Ausbeuten an ^{11}C -Propan sowie die Summe der [^{11}C]- C_4 - C_6 -Verbindungen. Die ^{11}C -Propan-Ausbeute steigt im untersuchten Dosisbereich von 7 % auf ca. 30 % und die Summe der ^{11}C -markierten C_4 - bis C_6 -Verbindungen von 3 % auf 22 %

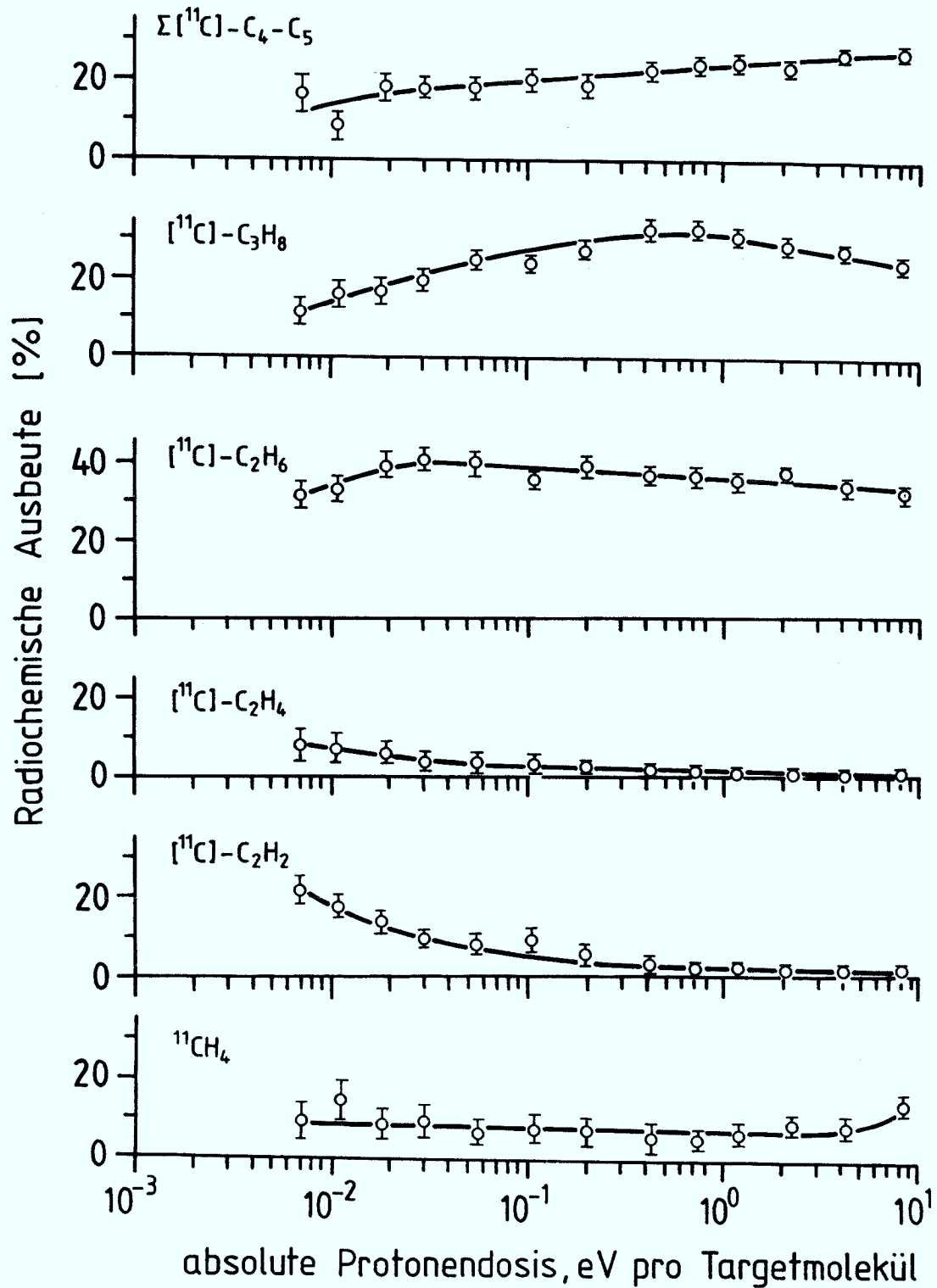


Abb. 21: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute im System $\text{NH}_3 - \text{CH}_4$ bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,1 und einem Gesamtdruck von 10^5 Pa und 295 K

an. Nahezu vergleichbare Ergebnisse der ^{11}C -Produktverteilung wie bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,25 ergeben sich im NH_3 - CH_4 -System mit dem NH_3 -Molenbruch von 0,1. Die in der Abb. 21 aufgetragenen Ergebnisse lassen nur eine um ca. 2 % geringere $^{11}\text{CH}_4$ -Ausbeute erkennen. Dementsprechend ist die Summe der $[\text{C}^{11}]\text{-C}_4\text{-C}_6$ -Verbindungen im Vergleich zum vorherigen System leicht erhöht. Die Dosisabhängigkeit der einzelnen ^{11}C -Ausbeuten zeigt im Vergleich zum 1:3-System keine Veränderungen mehr. Im Vergleich mit den Systemen $\text{H}_2\text{O-NH}_3$ und $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ ist der kritische Dosisbereich des Übergangs von Primär- zu Radiolyseprodukten nur bei einem NH_3 -Molenbruch von 0.9 bzw. 0.75 zu beobachten. Bei höheren CH_4 -Anteilen liegt dieser Bereich bereits unterhalb der kleinsten Dosis von $6 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül, sodaß die Primärprodukte schon teilweise radiolytisch verändert sind.

3.1.4. Druckabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der ^{11}C -Produkte in gasförmigen $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -Gemischen

Um den Einfluß des Gesamtdrucks auf die radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Reaktionsprodukte im $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -System zu studieren, wurde bei den NH_3 -Molenbrüchen 0,9, 0,5 und 0,1 die Verteilung der ^{11}C -Produkte im Bereich von 6000 Pa bis 10^5 Pa untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 14 aufgeführt. Es ist ersichtlich, daß insbesondere die ^{11}C -Ethin- und die ^{11}C -Ethen-Ausbeuten stark druckabhängig sind. Bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,1, einem Druck von 10^5 Pa und einer Dosis von ca. $2 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül beträgt zum Beispiel die Ausbeute an ^{11}C -Ethin ca. 14 %, die ^{11}C -Ethen-Ausbeute ca. 6 % (vgl. Abb. 21). Die Reduzierung des Drucks auf 10^4 Pa bewirkt eine fast ausschließliche Bildung von ^{11}C -Ethin und ^{11}C -Ethen. Die radiochemischen Ausbeuten dieser Produkte liegen bei 49 % bzw. 48 % neben ca. 2 % ^{11}C -Ethan und 0,5 % an $^{11}\text{CH}_4$. Vergleichbare Ergebnisse sind auch bei einer Dosis von 0,7 eV/Molekül zu beobachten. Hier beträgt die ^{11}C -Ethin-Ausbeute ca. 65 %, während die ^{11}C -Ethan-Ausbeute Werte von ca. 32 % erreicht.

Tabelle 14: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -System bei 295 K in Abhängigkeit vom Targetdruck

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül]	Molen- bruch [NH_3]	Druck [mbar]	Radiochemische Ausbeute [%]											
				CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	CH_3NH_2	i- C_4H_{10}	n- C_4H_{10}	neo- C_5H_{12}	i C_5N_{12}	n C_5N_{12}	Σ höhere
0,018	$6 \cdot 10^{-4}$	0,1	1013	8,2	5,5	38,5	13,7	16,3		0,2	3,8		1,4		12,6
				$\pm 2,8$	$\pm 1,7$	$\pm 3,3$	$\pm 2,3$	$\pm 2,9$		$\pm 0,1$	$\pm 1,9$		$\pm 0,6$		$\pm 3,1$
0,018	$6 \cdot 10^{-4}$	0,1	100	0,5	48,3	2,2	49								
				$\pm 0,3$	$\pm 4,1$	$\pm 0,4$	$\pm 4,3$								
0,72	$6 \cdot 10^{-4}$	0,1	1013	5,3	1,1	35,5	1,5	32,4		4,5	11	1,5	4,4	0,4	2,4
				$\pm 1,4$	$\pm 0,4$	$\pm 1,5$	$\pm 0,6$	$\pm 1,9$		$\pm 0,9$	$\pm 1,6$	$\pm 0,5$	± 1	$\pm 0,2$	$\pm 0,8$
0,72	$6 \cdot 10^{-4}$	0,1	100	0,1	12,5	0,2	65,6			9,8			2,9		8,6
				$\pm 0,05$	$\pm 2,9$	$\pm 0,1$	$\pm 3,7$			$\pm 2,4$			$\pm 1,2$		$\pm 2,6$
0,04	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,5	1013	18,5	3,5	50,3	8	15		1,1	1,3			2,3	
				$\pm 2,2$	$\pm 1,3$	$\pm 3,7$	$\pm 2,4$	$\pm 3,1$		$\pm 0,5$	$\pm 0,6$			$\pm 0,9$	
0,055	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,5	60	20,2	31	0,4	47,8	0,2	0,4						
				$\pm 3,2$	$\pm 4,7$	$\pm 0,2$	$\pm 5,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$						
1,6	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,5	1013	14,4	0,6	46,8	1,4	24,1		2,1	4,5	0,6	1,3		4,2
				$\pm 2,2$	$\pm 0,2$	$\pm 2,4$	$\pm 0,3$	$\pm 2,1$		$\pm 0,4$	$\pm 0,9$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$		$\pm 1,4$
2,2	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,5	60	16,1	2,1	24,3	8,2	20,1	5,8	3,1	4,1	1,5	2,1	12,7	
				$\pm 1,9$	$\pm 0,3$	$\pm 2,4$	$\pm 1,1$	$\pm 2,8$	$\pm 1,7$	$\pm 0,6$	$\pm 0,8$	$\pm 0,4$	$\pm 0,6$	$\pm 2,9$	
0,06	$2 \cdot 10^{-3}$	0,9	1013	17,7	21,6	6,1	31,2		26,4						
				$\pm 5,1$	$\pm 4,8$	$\pm 1,8$	$\pm 4,9$		$\pm 5,1$						
0,055	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,9	33	24,8	13,3	0,1	49,6		12,2						
				$\pm 3,8$	$\pm 2,6$	$\pm 0,05$	$\pm 4,2$		$\pm 3,8$						
2,5	$2 \cdot 10^{-3}$	0,9	1013	68,8	0,1	26,2	0,1	3,3	0,5	1,1					
				$\pm 2,5$	$\pm 0,05$	$\pm 2,7$	$\pm 0,05$	$\pm 1,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$					
2,2	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,9	33	50	2,1	13,1	6,6	6,2	9,4	0,9					11,6
				$\pm 3,9$	$\pm 0,3$	$\pm 2,7$	$\pm 1,5$	$\pm 1,4$	$\pm 2,8$	$\pm 0,3$					$\pm 3,7$

Die Ausbeute an ^{11}C -Ethan liegt unter 1 %. Höhere ^{11}C -Verbindungen werden nicht gebildet.

Im äquimolaren $\text{NH}_3\text{-CH}_4$ -System lassen sich bei einem Gesamtdruck von 6000 Pa ebenfalls erhöhte Ausbeuten an ^{11}C -Ethin und ^{11}C -Ethen im Vergleich mit den radiochemischen Ausbeuten bei 1 bar Gesamtdruck feststellen. So erreicht die radiochemische ^{11}C -Ethin-Ausbeute ca. 48 % bei 6000 Pa gegenüber 8 % bei 10^5 Pa und die ^{11}C -Ethen-Ausbeute ca. 31 % bei 6000 Pa gegenüber 3,5 % bei 10^5 Pa. Durch eine Erhöhung der Dosis auf 2,2 eV/Molekül wird der Druckeffekt fast kompensiert. Die Ausbeuten an ^{11}C - $\text{C}_3\text{-C}_5$ -Produkten sind bei den unterschiedlichen Targetdrücken nahezu vergleichbar. Lediglich die Unterschiede zwischen den niedrigeren ^{11}C -Ethan-Ausbeuten bzw. den noch erhöhten ^{11}C -Ethin- und ^{11}C -Ethen-Ausbeuten bei einem Targetdruck von 6000 Pa lassen sich deutlich feststellen. Die $^{11}\text{CH}_4$ -Bildung erweist sich in dieser Zusammensetzung als nicht druckabhängig.

Für einen NH_3 -Molenbruch von 0,9 ergibt sich bei einem Targetdruck von 3300 Pa und einer Dosis von $5,5 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül noch eine erhöhte Ausbeute an ^{11}C -Ethin und eine vernachlässigbare Ausbeute an ^{11}C -Ethan im Vergleich zu den Ergebnissen bei einem Gesamtdruck von 10^5 Pa. Die Bildung von ^{11}C -Methan zeigt keine signifikante Druckabhängigkeit. Hervorzuheben ist noch, daß selbst bei einer Dosis von 2,2 eV/Molekül und einem Gesamtdruck von 3300 Pa eine ^{11}C -Methylamin-Ausbeute von ca. 10 % zu beobachten ist.

3.2. ^{11}C -Produktausbeuten in gasförmigen ternären $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{CH}_4$ - Gemischen

Ausgehend von $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Gasmischungen von 3400, 5000 und 10^4 Pa Gesamtdruck wurden CH_4 -Anteile im Bereich von einigen Promille zugesetzt, um die hohe Reaktivität von ^{11}C -Rückstoßatomen im Hinblick auf die Bildung von Kohlenwasserstoffen zu demonstrieren. Die Einstellung der Volumenteile erfolgte mit der Gasmischkammer (s. Abb. 1). Gleichzeitig wurden nach der Bestrahlung die CH_4 -Anteile bei der radiogaschromatographischen Trennung der ^{11}C -Produkte mit einem FID gemessen. In Tabelle 15 sind die Zusammensetzungen der Gasmischungen und die radiochemischen ^{11}C -Produktausbeuten aufgeführt. Bei einem CH_4 -Volumenanteil von 1,5 ‰ in einer $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischung von 10^4 Pa Gesamtdruck und einer Dosis von $5,5 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül beträgt die Summe der $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2$ -Produkte ca. 5 %. Der Hauptanteil davon ist ^{11}C -Ethin mit ca. 4,2 % neben ^{11}C -Ethen und ^{11}C -Ethan mit jeweils 0,5 %. Die relative Verteilung der ^{11}CO , $^{11}\text{CO}_2$ und $^{11}\text{CH}_4$ -Ausbeuten entspricht dem reinen $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -System (s. Abschnitt 3.1.1.). Bei einem CH_4 -Anteil von 5 ‰ und einer Dosis von 2,2 eV/Molekül beträgt die Summe der $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2$ - und der $[^{11}\text{C}]\text{-C}_3$ -Produkte sogar ca. 14 %. Entsprechend der höheren Dosis ist das Hauptprodukt hier ^{11}C -Ethan mit 9,2 %, während die ^{11}C -Ethen- und die ^{11}C -Ethin-Ausbeuten bei 0,9 % bzw. 0,7 % liegen. Erstaunlicherweise werden selbst in dieser Verdünnung schon ca. 3 % $[^{11}\text{C}]\text{-C}_3$ -Produkte gebildet.

In einem $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischungsverhältnis von 1:1 und 5000 Pa Gesamtdruck mit 5 ‰ bzw. 3,8 ‰ CH_4 -Anteil sinkt der relative Anteil der $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2$ -Produkte leicht ab. Bei einer Dosis von 2,2 bzw. 8 eV/Molekül beträgt die relative Ausbeute der $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2$ -Produkte 9 %. Die Hauptprodukte sind ^{11}C -Ethan mit 4,8 % und 6,2 % sowie ^{11}C -Propan mit 2,3 % und 2,6 %. Daneben treten auch schon $[^{11}\text{C}]\text{-C}_4$ -Produkte in merklichen Ausbeuten auf. Der Anteil der ^{11}C -haltigen Kohlenwasserstoffen nimmt mit zunehmendem H_2O -Molenbruch ab. In $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischungen von 3400 Pa Gesamtdruck und einem Molverhältnis von 75 % für H_2O erreichen die ^{11}C -Kohlenwasserstoffe bei CH_4 -Anteilen von

Tabelle 15: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im ternären $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{CH}_4$ System bei 295 K

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül·s]	Molen- bruch NH_3	CH_4 [Vol-%]	$\Sigma^{11}\text{C}-[\text{C}_2]$ [%]	Radiochemische Ausbeute [%]									
					CO	CH_4	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	CH_3NH_2	CH_3OH	ΣC_4
0,055	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,75	0,15	5,2	83,6	6,9	2,7	0,5	0,5	4,2		1,1	0,5	
					$\pm 2,7$	± 1	$\pm 0,6$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,9$		$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	
2,2	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,75	5	14	32,6	36,9	13,8	0,9	9,2	0,7	3,1	2,4		0,4
					$\pm 1,9$	$\pm 1,8$	$\pm 0,9$	$\pm 0,2$	$\pm 0,9$	$\pm 9,2$	$\pm 0,6$	$\pm 0,7$		$\pm 0,2$
2,2	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,5	5	9	60,6	20,5	2,5	0,4	4,8	1,5	2,3	4,3		3,1
					$\pm 2,2$	$\pm 1,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,1$	± 1	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$	± 1		$\pm 0,9$
8	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0,5	3,8	9	51,9	31,5	4,3	0,1	6,2	0,2	2,6	2,1		1,1
					$\pm 2,1$	$\pm 1,9$	$\pm 0,5$	$\pm 0,05$	$\pm 0,6$	$\pm 0,1$	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$		$\pm 0,9$
0,74	$6,2 \cdot 10^{-4}$	0,25	1,8	0,6	75,1	4,2	20,2	0,1	0,4	0,1				
					$\pm 3,7$	$\pm 0,5$	$\pm 2,1$	$\pm 0,05$	$\pm 0,1$	$\pm 0,05$				
2,2	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,25	5,1	2,8	80,3	8,3	4,4	0,1	1,3	0,7	0,7	2,6		1,6
					$\pm 2,6$	$\pm 0,9$	$\pm 0,5$	$\pm 0,05$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$		$\pm 0,4$

1,8 ‰ bzw. 5,1 ‰ nur noch 0,6 bzw. 2,8 % der radiochemischen Ausbeute. Auch hier bildet ^{11}C -Ethan entsprechend der Dosis den Hauptanteil.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Einfluß von CH_4 -Spuren auf die radiochemischen Ausbeuten der ^{11}C -Produkte in H_2O - NH_3 -Gemischen stark von der NH_3 -Konzentration abhängt. Die Reaktion von ^{11}C -Rückstoßatomen mit CH_4 läßt sich bevorzugt in NH_3 -reichen Gemischen beobachten, woraus eine wesentlich höhere Reaktivität gegenüber CH_4 abgeleitet werden kann.

3.3. Dosisabhängigkeit der radiochemischen ^{11}C -Produktausbeuten in festem H_2O bei 77 K

Im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ wurden die Reaktionsprodukte im Dosisbereich bis $1 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül untersucht. Dabei wurde die Kernreaktion $^{16}\text{O}(\text{p}, \alpha \text{pn})^{11}\text{C}$ mit 45 MeV Protonen verwandt. Die Ergebnisse in Abb. 22 stammen sowohl von der $^{16}\text{O}(\text{p}, \alpha \text{pn})^{11}\text{C}$ -Reaktion (gefüllte Kreise), sowie aus der Rückstoßimplantation aus einer Bornitrid-Schicht [63] über die $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion (offene Kreise). Im Unterschied zu den radiochemischen Ausbeuten der ^{11}C -Produkte in gasförmigem H_2O , in dem bei geringen Dosen fast ausschließlich ^{11}CO gebildet wird, sind im festen H_2O bei 77 K $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ und $^{11}\text{CO}_2$ die Hauptprodukte, während die radiochemische Ausbeute von ^{11}CO nur wenige Prozente beträgt und $^{11}\text{CH}_4$ bzw. H^{11}COOH nur in Spuren gebildet werden.

Als besonders augenfällig sind die konstanten Ausbeuten der sechs ^{11}C -Produkte im Bereich der Dosis von $1 \cdot 10^{-2}$ bis ca. 2 eV/Molekül. Diese hohe Stabilität der ^{11}C -Produkte gegen Oxidation aufgrund von strahlenchemischen Sekundärreaktionen in H_2O bei 77 K ist ein besonderes Merkmal von Reaktionen in Festkörpern. Das Hauptprodukt in diesem Dosisbereich ist $^{11}\text{CO}_2$ mit 50 % Ausbeute. Daneben wird noch Methanol in 30 %iger

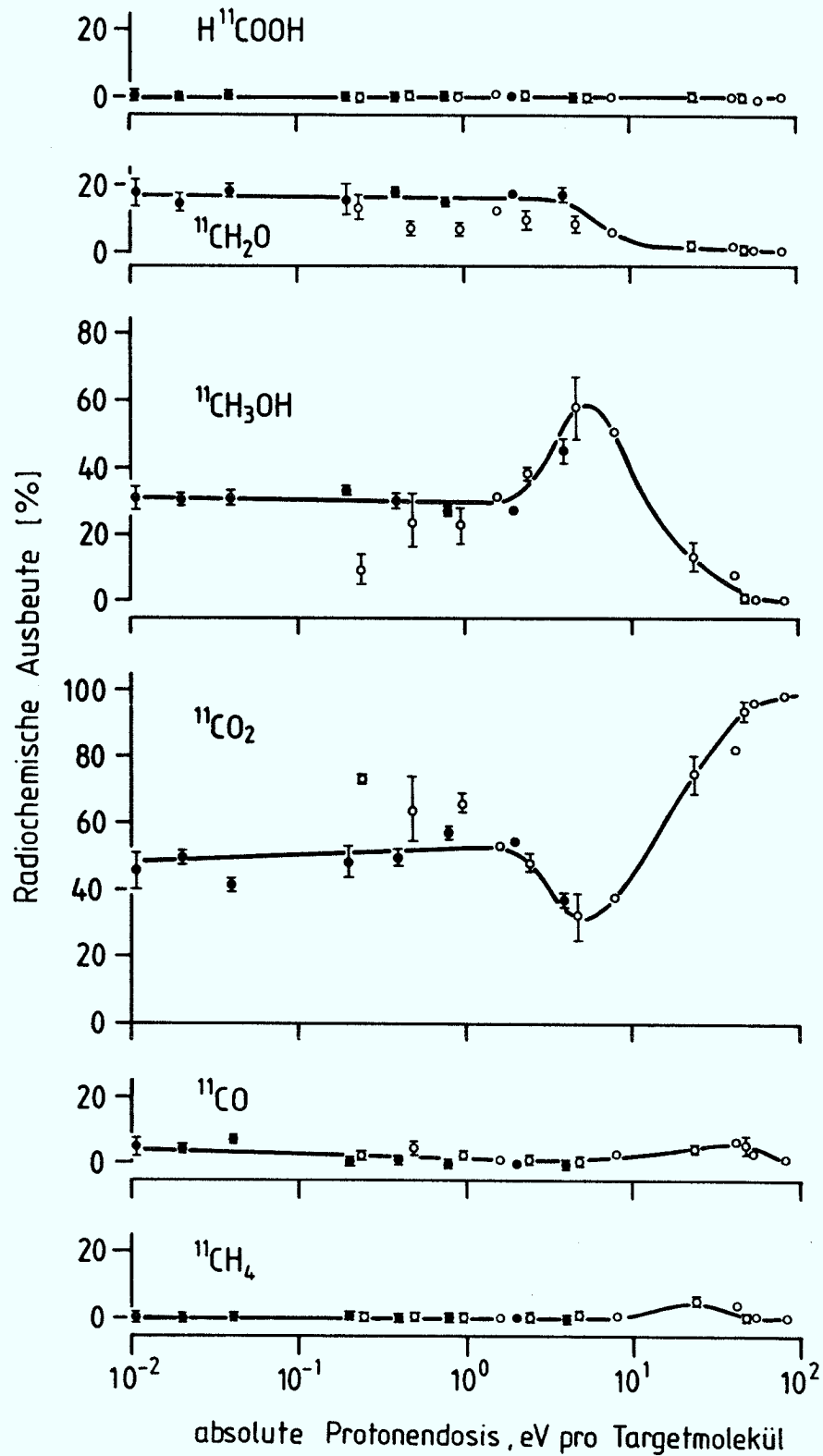


Abb. 22: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeuten in festem H_2O bei 77 K im Dosisbereich von $1 \cdot 10^{-2}$ bis 95 eV/Molekül

Ausbeute und Formaldehyd mit ca. 18 %iger Ausbeute gebildet. Die Bildung von ^{11}CO erfolgt lediglich mit 1-2 %, während $^{11}\text{CH}_4$ und H^{11}COOH nur in Spuren erzeugt werden.

Oberhalb von 2 eV/Molekül sinkt die Ausbeute von $^{11}\text{CO}_2$ auf einen Wert von ca. 30 % Ausbeute bei etwa 5 eV/Molekül ab. In diesem Bereich zeigt die Ausbeute ein ausgeprägtes Minimum. Erst die weitere Erhöhung der Dosis bis auf Werte von 95 eV/Molekül führt zu einem Anstieg an $^{11}\text{CO}_2$ bis zum alleinigen Produkt mit ca. 96 %iger Ausbeute. Die Bildung von $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ verläuft entgegengesetzt zu der von $^{11}\text{CO}_2$. Bei etwa 5 eV/Molekül durchläuft die $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ -Ausbeute ein Maximum von ca. 60 % und fällt dann sehr steil auf Werte unter 10 % bei einer Dosis von 95 eV/Molekül ab.

Die primäre Ausbeute an $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ von 18 % fällt oberhalb von 5 eV/Molekül schnell in den Spurenbereich ab. Die Ausbeuten von $^{11}\text{CH}_4$ und ^{11}CO steigen im Bereich von 10-50 eV/Molekül intermediär auf ca. 3-4 % an, was auf den radiolytischen Abbau von $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ zurückzuführen ist. Oberhalb von 50 eV/Molekül fallen auch $^{11}\text{CH}_4$ und ^{11}CO auf Werte von 1 % zurück, so daß $^{11}\text{CO}_2$ praktisch als alleiniges Produkt in Erscheinung tritt.

3.4. Dosisabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der ^{11}C -Produkte im festen binären $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -System bei 77 K

Die Ergebnisse der Reaktionen von ^{11}C -Rückstoßatomen in einer $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischung mit 25 Massenprozenten NH_3 im Dosisbereich von $3 \cdot 10^{-3}$ bis 2 eV/Molekül sind in Abb. 23 dargestellt. Wie schon im System $^{11}\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ bei 77 K zu sehen war, sind die relativen radiochemischen Ausbeuten der ^{11}C -Reaktionsprodukte im Dosisbereich bis 2 eV/Molekül nahezu konstant. Die Hauptprodukte sind $^{11}\text{CH}_2\text{NOH}$ und $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$, neben geringen Ausbeuten an ^{11}CO und $^{11}\text{CO}_2$. Die radiochemische Ausbeute an $^{11}\text{CH}_2\text{NOH}$ beträgt im unteren Dosisbereich bei $3 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül ca. 36 % und erreicht mit Erhöhung der Dosis auf 2 eV/Molekül

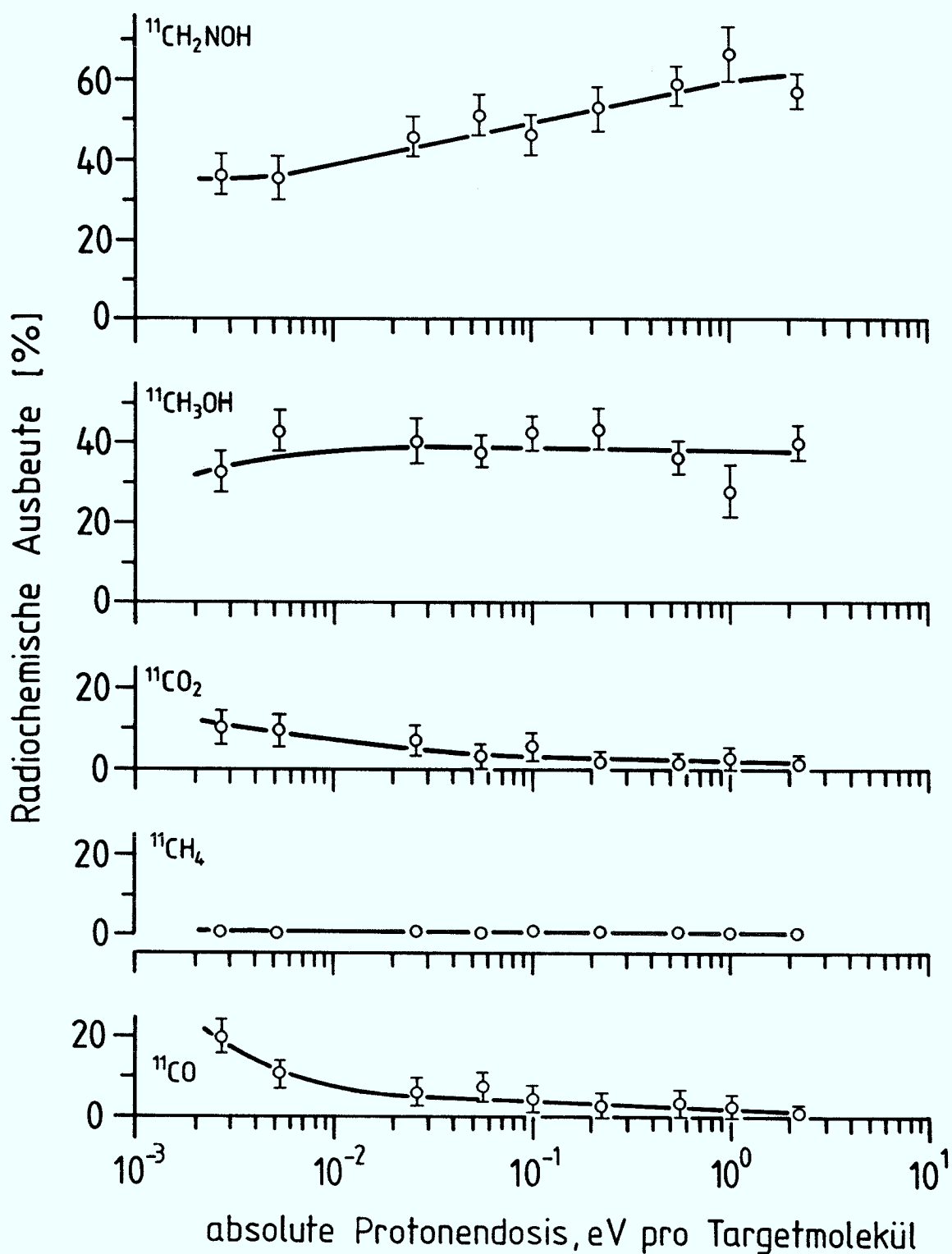


Abb. 23: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute im System $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ für das Massenverhältnis 3:1 bei 77 K im Dosisbereich von $3 \cdot 10^{-3}$ bis 2 eV/Molekül

Ausbeuten von ca. 57 %. Im Gegensatz zu ^{11}C -Formaldoxim ist die $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ -Ausbeute, abgesehen von einem leichten Anstieg im Bereich von $3 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül, nahezu konstant bei 40 %.

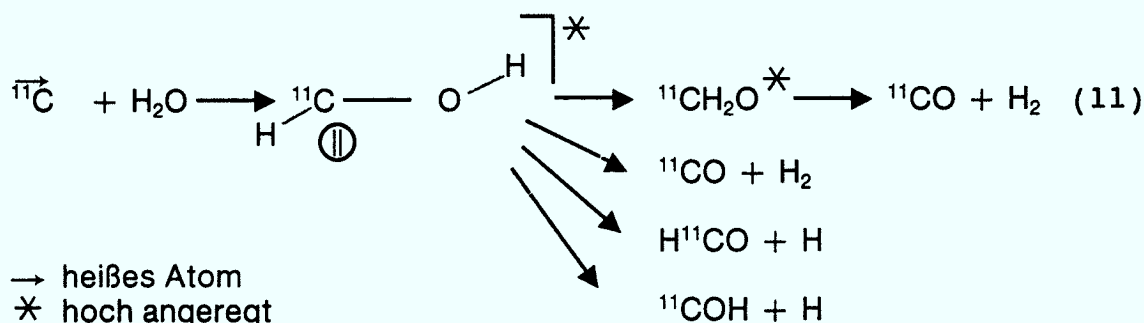
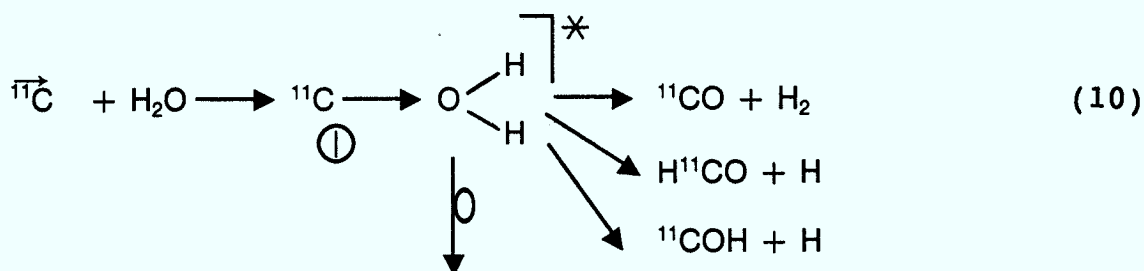
Für die ^{11}CO -Ausbeute, die bei einer Dosis von $3 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül bei ca. 20 % liegt, läßt sich eine deutliche Abnahme mit zunehmender Dosis feststellen. Schon bei $2,5 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül liegt die ^{11}CO -Ausbeute bei 6 % und bei 2 eV/Molekül ist die ^{11}CO -Ausbeute auf ca. 1 % abgesunken. Ganz ähnlich verhält sich die $^{11}\text{CO}_2$ -Ausbeute. Bei Erhöhung der Dosis auf $5 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül sinkt der anfängliche Wert von ca. 10 % auf 3 % ab und erreicht bei 2 eV/Molekül nur noch ca. 1 % der radiochemischen Ausbeute. Die Ausbeute an $^{11}\text{CH}_4$ liegt im gesamten untersuchten Dosisbereich unter 1 %.

4. DISKUSSION

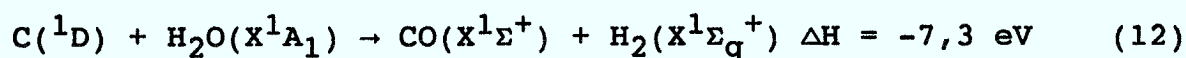
4.1. Bildungsmechanismen der ^{11}C -Primärprodukte in den gasförmigen Systemen $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ und NH_3-CH_4

In den untersuchten gasförmigen Wasser-Ammoniak-Mischungen wird bei kleinen Dosen von 10^{-2} eV/Molekül fast ausschließlich ^{11}CO gebildet. Die radiochemischen Ausbeuten betragen ca. 98 %. Daneben werden nur noch geringe Mengen an $^{11}\text{CO}_2$ und $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ gefunden. Der Rückstoßkohlenstoff reagiert also bevorzugt mit den Wassermolekülen. Für die ^{11}CO -Bildung bei der Reaktion von Rückstoßkohlenstoff-11 mit Wasser lassen sich zwei Mechanismen formulieren:

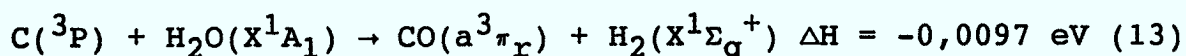
1. Angriff des Kohlenstoffs am Sauerstoff unter Bildung eines angeregten Komplexes, der sich entweder in Hydroxymethylen umlagern kann oder in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie im molekularen Kanal oder im radikalischen Kanal zerfallen kann (Gl. 10).
2. Einschub von Kohlenstoff-11 in eine O-H-Bindung unter Ausbildung des intermediären Transhydroxymethylens, welches unter Umlagerung in angeregtes Formaldehyd und unter anschließendem Zerfall ^{11}CO bilden kann, bzw. direkt in ^{11}CO oder in die Radikale H^{11}CO und ^{11}COH zerfällt (Gl. 11).



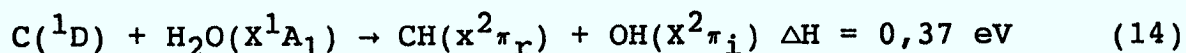
Aufgrund eines Korrelationsdiagramms, das die elektronischen Zustände für die Reaktion von C-Atomen mit H₂O mit den Zuständen von CO und H₂ verknüpft [46], kann für die Bildung von ¹¹CO nach Gleichung (10) bevorzugt die Reaktion von C(¹D)-Atomen angenommen werden. C(¹D)-Atome können mit H₂O unter Bildung des Adduktes (I) reagieren, das in einem symmetrieerlaubten Übergang direkt in den Grundzustand von CO und H₂ dissoziieren kann [83]:



Im Einklang mit der hohen Exothermizität der Reaktion (12) steht auch die im Vergleich zu den C(³P)-Atomen ca. siebzehnmal größere Geschwindigkeitskonstante der C(¹D)-Atome (vgl. Tab. 4). Im Gegensatz zu den C(¹D)-Atomen werden in der Reaktion von C(³P) mit H₂O nicht die Grundzustände von CO und H₂ erreicht. Die Reaktion (13) von thermischen C(³P)-Atomen mit H₂O in die spin- und symmetrieerlaubten Zustände der Produkte CO und H₂ verläuft danach nahezu thermoneutral [46, 83]:



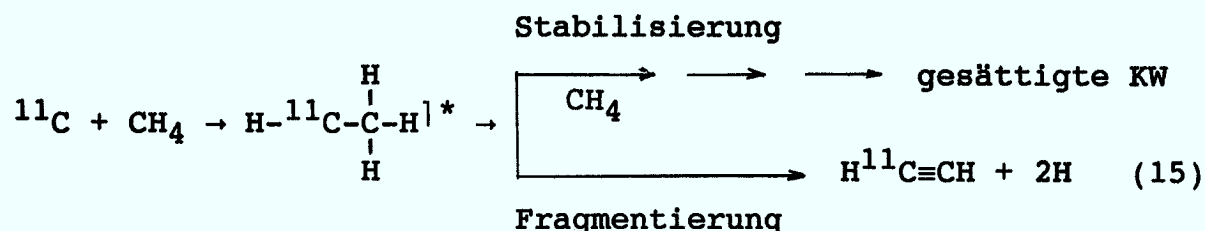
Energetische C(¹D)-Atome können mit H₂O in endothermen Reaktionen außer unter Bildung von CO und H₂ in angeregten Zuständen auch unter Ausbildung der radikalischen Fragmente CH und OH reagieren. Die Enthalpie für die Bildung von CH und OH im Grundzustand nach Reaktion (14) beträgt 0,37 eV [83]:



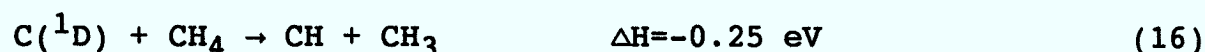
Durch Umlagerung des Additionskomplexes (I) oder durch eine Insertionsreaktion von C-Atomen in eine OH-Bindung des Wassermoleküls kann das intermediäre Transhydroxymethylen (II) gebildet werden. Shevlin et al. [50] berechneten mit ab initio-Methoden die Energiebarrieren der H-Wanderung vom Additionskomplex I zu Transhydroxymethylen (II) und zum Formaldehyd. Die Bildung von Formaldehyd nach Reaktion (10) wird in Reaktionen von ^{11}C -Atomen mit H_2O in der Gasphase nicht beobachtet [vgl. 62,63]. Der Grund hierfür liegt in der hohen Energiebarriere der Isomerisierungsschwelle von $3,6 \pm 0,1$ eV [84-87]. Spektroskopische Ergebnisse zeigen aber bereits bei Energien von 0,13 eV unterhalb der Isomerisierungsschwelle eine nahezu 100 %ige Fragmentierung von Formaldehyd, so daß auch Reaktion (11) zur Bildung von ^{11}CO beitragen sollte [79-82].

Im Wasser-Methan-System wird an primären ^{11}C -markierten Verbindungen neben den für die reinen Systeme typischen Produkte, wie ^{11}CO bzw. $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$, noch $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ gebildet. Dabei ist in den untersuchten Mischungsverhältnissen die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ -Ausbeute ungefähr um den Faktor zwei größer als die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ -Ausbeute. Die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ -Bildung wird bei der Reaktion von heißen Kohlenstoffatomen mit Methan durch einen Einschleppungs-Zerfalls-Mechanismus in die C-H-Bindung unter Ausbildung des intermediären Ethylidens erklärt [2,11]. Der bevorzugte Zerfall von hoch angeregtem Ethyliden in Ethin wurde auch bei geringen Drücken bei der Photolyse von 3-Methyldiazirin beobachtet [92]. In vergleichbaren Untersuchungen von ^{11}C -Rückstoßreaktionen mit einfach halogeniertem Methan wurde die fast ausschließliche Fragmentierung des gebildeten intermediären Halogen-Ethylidens nachgewiesen [93]. Die Bildung von Ethin durch Reaktion von thermischen $\text{C}(^3\text{P})$ -Atomen mit Methan nach Gleichung (15) ist mit 0,56 eV exotherm [37]. Das angeregte intermediäre Carben kann entweder unter H-Abspaltung zu Ethin reagieren oder bei höheren Drücken

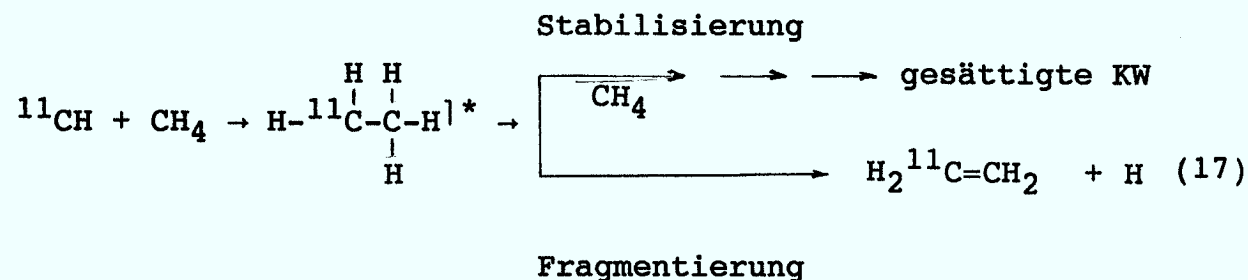
stabilisiert werden und mit Methan zu gesättigten Kohlenwasserstoffen weiterreagieren (s. o. Tab. 14).



C(¹D)-Atome können aus energetischen Gründen auch H-Abstraktionsreaktionen eingehen, da die Reaktionsenthalpie für thermische C(³P)-Atome nach Gleichung (16) bereits eine Exothermizität von 0.25 eV aufweist [46]. In der Reaktion von energetischen C(¹D)- oder C(¹S)-Atomen mit Alkanen wurde die bevorzugte Abstraktion eines H-Atoms beobachtet [94].

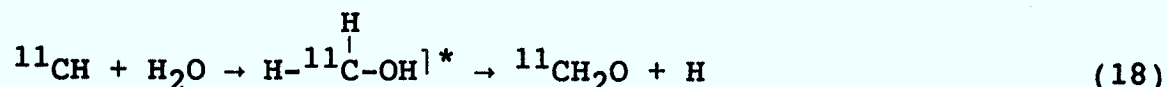


Durch Struktureffekte und Doppelmarkierungsversuche konnte gezeigt werden, daß das nach Gleichung (16) gebildete CH-Radikal bevorzugt unter Insertion in primäre C-H-Bindungen reagiert und unter H-Abspaltung zur C₂H₄-Bildung (Gleichung 17) führt [94,95]. Daneben kann das angeregte intermediäre Etylradikal bei hohen Drücken stabilisiert werden und mit Methan zu gesättigten Kohlenwasserstoffen weiterreagieren:



Neben der Insertion des ¹¹C-Methins in die C-H-Bindung des Methans tritt im H₂O-CH₄-System die konkurrierende Reaktion

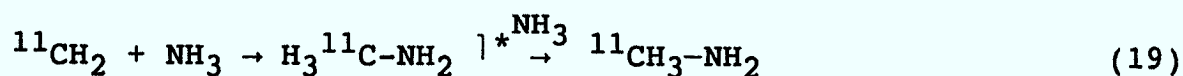
des Einschubs in eine O-H-Bindung des Wassermoleküls auf. Das durch die Insertion in die O-H-Bindung entstehende intermediäre Hydroxymethylradikal kann sich durch die Abspaltung eines H-Atoms in Formaldehyd stabilisieren (Gleichung 18):



Die Ausbeute an $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ erreicht im $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -System beim CH_4 -Molenbruch von 0,25 ca. 8 %, während in den CH_4 -reicheren Zusammensetzungen lediglich ca. 2 % $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ gebildet werden. Dies läßt den Schluß zu, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (17) und (18) die gleichen Größenordnungen haben sollten. Auch die von Bosnali und Perner [48] durchgeführten kinetischen Messungen der Reaktionen von CH-Radikalen mit CH_4 und H_2O ohne Angabe der Reaktionsprodukte ergaben für das System CH_4 eine Geschwindigkeitskonstante $k=3,3 \cdot 10^{-12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$) und für das System H_2O einen Wert von $k=(4,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-12}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Die primären ^{11}C -Reaktionsprodukte im NH_3-CH_4 -System bei einem Gesamtdruck von 10^5 Pa und einem CH_4 -Molenbruch kleiner als 0.5 sind $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$, $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$, $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ und $^{11}\text{CH}_4$. Wie in den Abbildungen 20 und 21 (s. o. Abschnitt 3.1.3.) gezeigt werden konnte, sind die Ausbeuten der Primärprodukte Ethen und Ethin im System NH_3-CH_4 schon bei einer Dosis von nur 10^{-3} eV/Targetmolekül durch sekundäre radiolytische Prozesse erniedrigt. Die in diesem Dosisbereich erhaltenen Produktausbeuten zeigen deshalb mit steigendem CH_4 -Gehalt einen sehr unterschiedlichen Verlauf (s. u. Abb. 24).

Für die Bildung von ^{11}C -Methylamin wird die Insertion von $^{11}\text{CH}_2$ -Radikalen in eine NH-Bindung angenommen (vgl. [2,66]):



Durch Abgabe von Anregungsenergie an die umgebenden Moleküle wird das nach Gleichung (19) gebildete ^{11}C -Methylamin stabilisiert. Wiederholte H-Abstraktion oder Zerfall eines Insertionsproduktes führen zum ^{11}C -Methan, dessen radiochemische Ausbeute ca. 18 % beträgt und keine Abhängigkeit vom CH_4 -Molenbruch zwischen 0,1 und 0,75 zeigt. Die radiochemischen Ausbeuten an ^{11}C -Ethin und ^{11}C -Ethen durchlaufen ein Maximum bei einem CH_4 -Molenbruch von 0,25, wobei die ^{11}C -Ethin-Ausbeuten um einen Faktor 1,5 bis 2,5 höher sind als die ^{11}C -Ethen-Ausbeuten. Die Bildung von ^{11}C -Ethen sollte hauptsächlich nach Gleichung (17) durch Insertion von CH-Radikalen in die C-H-Bindung des Methans erfolgen. Die Reduktion der primären Reaktionsprodukte ^{11}C -Ethin und ^{11}C -Ethen durch radiolytisch gebildete H-Radikale führt schon bei einem CH_4 -Molenbruch von 0,5 zu ca. 37 % ^{11}C -Ethan. Beim Übergang zu 75 Mol % CH_4 wird auch ^{11}C -Propan gebildet, daß auf makroskopische Radiolyse des Methans selbst bei einer Dosis von $5 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül hinweist (s. u. Abschnitt 4.3.).

Die binären Systeme lassen Aussagen über die relativen Reaktivitäten von Rückstoßkohlenstoff gegenüber den Substraten zu, sofern die sekundäre radiolytische Veränderung der Primärprodukte weitgehend ausgeschlossen werden kann. Im Vergleich zu den kinetischen Untersuchungen mit Hilfe der Pulsradiolyse über das Abklingen der erzeugten Radikale ohne Angaben der entstandenen Produkte, bietet die Rückstoßmethode den Vorteil der Produktkontrolle und der Bilanz der reagierenden radioaktiven Atome. Aufgrund der sehr umfangreichen Untersuchungen über die Reaktionen von ^{11}C -Rückstoßatomen wurde ein klares Bild über die Spinzustände der reagierenden ^{11}C -Atome und die Mechanismen der Produktbildung entworfen. Über die radiochemischen Ausbeuten läßt sich daher im binären Konkurrenzsystem die relative Reaktivität abschätzen.

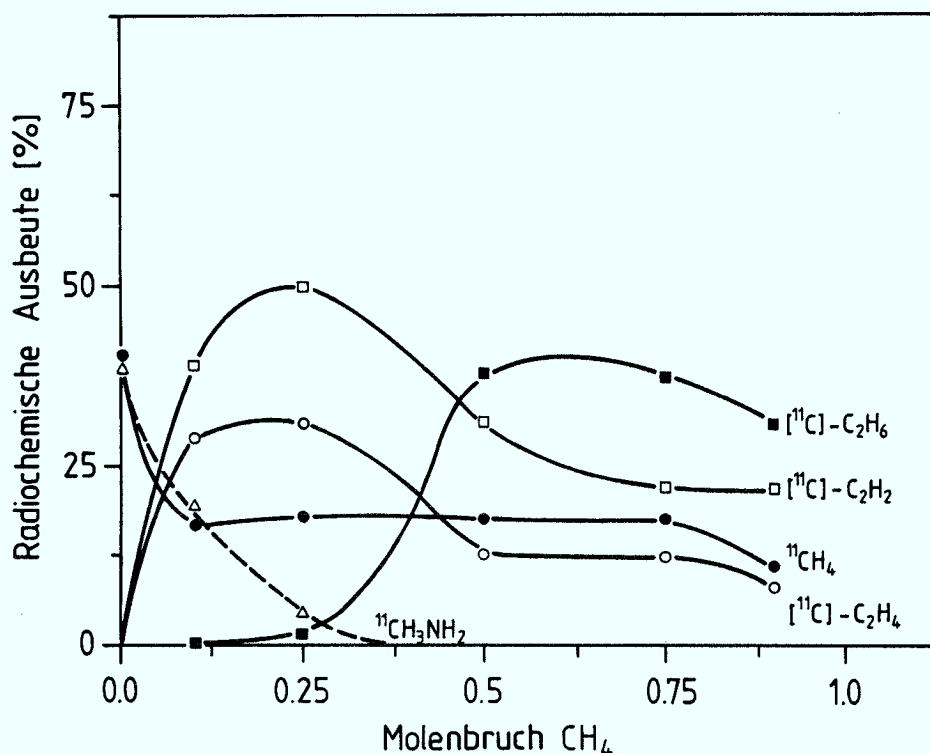


Abb. 24: Primäre radiochemische Produktausbeuten im System NH₃-CH₄ bei einem Gesamtdruck von 10^5 Pa und 295 K sowie einer absoluten Protonendosis von $5 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül in Abhängigkeit vom CH₄-Molenbruch

4.2. Abschätzung der relativen Reaktivität von Rückstoßkohlenstoff-11 gegenüber H₂O, CH₄ und NH₃

Im gasförmigen System H₂O-NH₃ bei 295 K wird die fast ausschließliche Bildung von ¹¹CO beobachtet. Die Abhängigkeit der radiochemischen Ausbeute an ¹¹CO vom NH₃-Molenbruch im niedrigen Dosisbereich ist in Abb. 25 gezeigt. Der bevorzugte Reaktionspartner ist selbst bei niedrigen H₂O-Anteilen im Prozentbereich das H₂O-Molekül. Die Radiolyse spielt in diesem niedrigen Dosisbereich noch keine Rolle (s. o. Abb. 13). Aufgrund der Ergebnisse läßt sich nur die Aussage machen, daß die Reaktivität von ¹¹C-Rückstoßatomen gegenüber Wasser um ein Vielfaches (> 10) höher sein muß als gegenüber Ammoniak.

Im System $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ können die primären Reaktionsprodukte beider Substrate in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen werden (s. Abb. 26). Die ^{11}CO -Ausbeute kann als Maß für die Reaktivität von ^{11}C -Atomen mit Wasser, die Ausbeuten an $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ als Maß der Reaktivität gegenüber Methan verwendet werden. Die eindeutige Zuordnung der ^{11}C -Reaktionsprodukte auf die eingesetzten Substrate ist dadurch

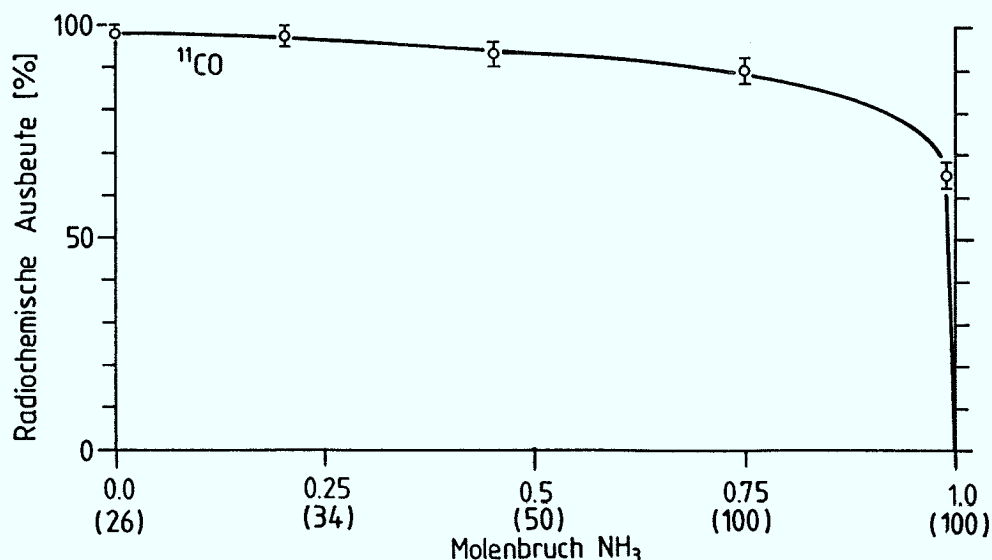


Abb. 25: Abhängigkeit der ^{11}CO -Ausbeute vom H_2O -Molenbruch in $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischungen im niedrigen Dosisbereich ($6 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül) für einen Druck von 26-100 hPa (s. Zahlen in Klammern).

gegeben. Allerdings ist der Druck mit zunehmender Methankonzentration von 34 auf 100 hPa erhöht worden, sodaß auch ein Druckeffekt nicht ausgeschlossen werden kann. Die Radiolyse beeinflusst in dem niedrigen Dosisbereich die Ausbeute der Primärprodukte ^{11}CO bzw. $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ noch nicht (s. o. Abb. 14 bis 16).

Unter der Annahme, daß die Bildung von ^{11}CO durch eine Reaktion von energetischen Kohlenstoffatomen mit Wasser nach Gleichung (10) erfolgt und die primäre Additionsreaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, beträgt die ^{11}CO -Bildungsrate:

$$R(\text{CO}) = k(\text{CO}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [^{11}\text{C}] \quad (20)$$

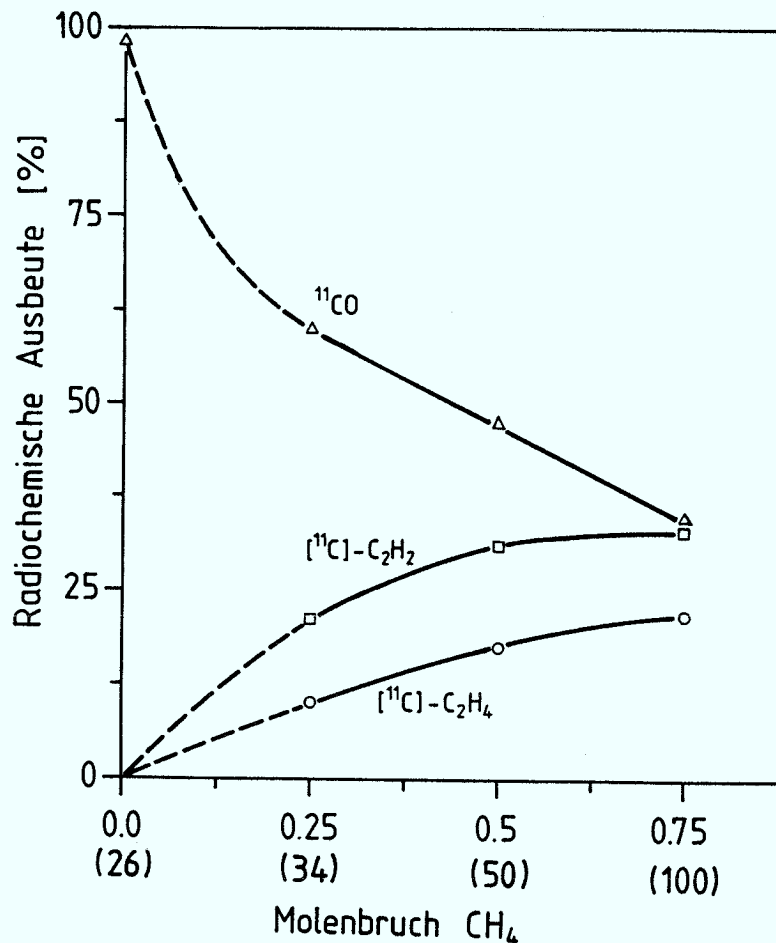


Abb. 26: Primäre radiochemische Produktausbeuten im System $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ bei 295 K und einer absoluten Protonendosis von $2 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül in Abhängigkeit vom CH_4 -Molenbruch und einem Druck von 26 bis 100 hPa (s. Zahlen in Klammern).

Unter der Voraussetzung, daß die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ -Bildung auf eine Insertion von energetischen Kohlenstoffatomen in die CH-Bindung des Methans nach Gleichung (15) und die $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$ -Bildung auf eine Insertion von energetischen ^{11}CH -Radikalen nach Gleichung (17) zurückzuführen ist, und die Insertionsreaktionen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte darstellen, gilt für die Bildungsrate von $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]\text{-C}_2\text{H}_4$:

$$R(\text{C}_2\text{H}_2) = k(\text{C}_2\text{H}_2) \cdot [\text{CH}_4] \cdot [^{11}\text{C}] \quad (21)$$

$$R(\text{C}_2\text{H}_4) = k(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot [\text{CH}_4] \cdot [^{11}\text{C}] \quad (22)$$

Für das Verhältnis der Konzentrationen von ^{11}CO und der Summe aus ^{11}C -Ethin und ^{11}C -Ethen ergibt sich dann der Ausdruck:

$$\frac{[^{11}\text{CO}]}{[^{11}\text{C-C}_2\text{H}_2] + [^{11}\text{C-C}_2\text{H}_4]} = k' \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_4]} \quad (23)$$

Aus der graphischen Auftragung des relativen Reaktivitätsverhältnisses k' gegen den Quotienten aus den Substratkonzentrationen (s. Abb. 27) ergibt sich eine Abhängigkeit vom Targetdruck. Unterhalb von 40 hPa Gesamtdruck ist die Reaktivität von energetischen ^{11}C -Rückstoßatomen gegenüber Methan um einen Faktor 1.6 höher als mit Wasser. In den untersuchten ternären gasförmigen $\text{H}_2\text{O-NH}_3\text{-CH}_4$ -Gemischen mit einem Methananteil von 5 Promille und einem Ammoniakmolenbruch von 0.25 ist die relative Reaktivität gegenüber Methan um einen Faktor 1.7 größer als gegenüber Wasser. Die Erhöhung des Drucks durch Methanzugabe bewirkt eine zunehmend höhere Reaktivität des Rückstoßkohlenstoffs mit Wasser. Bei 100 hPa ist die Reaktion mit Wasser ca. 1.9 mal größer. Verglichen mit

den in der Literatur beschriebenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von thermischen $C(^3P)$ - und $C(^1D)$ -Atomen mit Methan bzw. Wasser (s. o. Tab. 4), kann geschlossen werden, daß bei geringen Drücken die ^{11}C -Rückstoßatome vornehmlich in den $C(^1D)$ -Zuständen zur Reaktion gelangen, während die Druckerhöhung von 34 auf 100 hPa eine Konversion der energetischen ^{11}C -Rückstoßatome zu $C(^3P)$ bewirkt [95], die dann in diesem Grundzustand bevorzugt mit Wasser reagieren. Nicht ganz auszuschließen ist auch der Einfluß der Druckerhöhung in den methanreichen Mischungen, der -wie oben beschrieben- zu einer Abnahme der $[^{11}C]$ - C_2H_2 - und $[^{11}C]C_2H_4$ -Ausbeuten führt. Die beobachteten relativen Reaktivitäten gelten in jedem Falle streng nur für einen konstanten Druck.

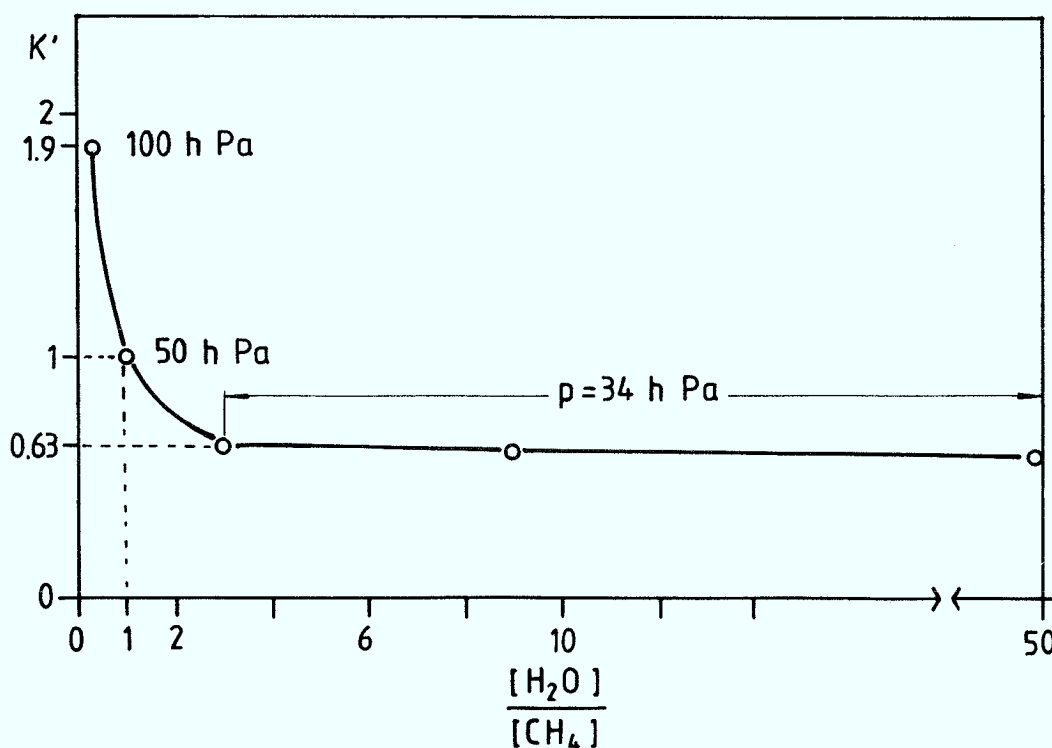


Abb. 27: Reaktivitätsverhältnisse von Rückstoßkohlenstoffatomen in Wasser-Methan-Mischungen. Aufgetragen ist $k' = k(H_2O)/k(CH_4)$ gegen das Verhältnis der Substratkonzentrationen ($T = 295\text{ K}$, $P = 34\text{--}100\text{ hPa}$)

4.3. Einfluß der begleitenden Radiolyse auf die primären ^{11}C -Rückstoßprodukte

Mit Erhöhung der Dosis und der damit verbundenen einsetzenden Radiolyse werden die primären ^{11}C -Reaktionsprodukte umgewandelt. In reinem gasförmigen Wasser bei 295 K wird das bei der Reaktion von ^{11}C -Rückstoßatomen mit H_2O primär gebildete ^{11}CO bei Erhöhung der Dosis zum großen Teil radiolytisch in $^{11}\text{CO}_2$ umgewandelt. Die Ausbeuten an $^{11}\text{CO}_2$ und $^{11}\text{CH}_4$ erreichen ca. 70% bzw. 15%, was auf ein oxidierendes System hinweist. In den H_2O - NH_3 -Mischungen nimmt mit der Erhöhung des NH_3 -Anteils die primäre Ausbeute an H-Radikalen zu, was zu einem stark reduzierenden Medium führt [96].

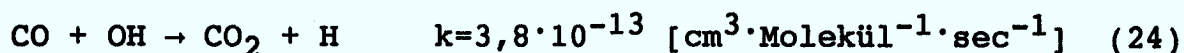
In Tabelle 16 sind die G-Werte für die Radiolyse von H_2O und NH_3 gezeigt. Aus den G-Werten ist zu erkennen, daß die nicht eintretende Oxidation von ^{11}CO zu $^{11}\text{CO}_2$ mit steigendem NH_3 -Gehalt ihre Erklärung in der Rekombination der entstehenden H-Radikale mit den OH-Radikalen findet.

Tabelle 16: G-Werte bei der Radiolyse von gasförmigem Wasser und Ammoniak für einen LET-Wert von 0.23 eV/nm [97,98]

System	Spezies	G-Wert					
		H_2	e^-	H	NH_2+H	H_3O^+	OH
NH_3		0,7±0,2	3,4±0,6	7+0,6	11,0±0,1		
H_2O		0,45	2,65	0,55		2,65	2,7

Das primär gebildete ^{11}CO wird im H_2O - NH_3 -System bei höheren Dosen durch radiolytisch entstehende OH- und H-Radikale in $^{11}\text{CO}_2$ bzw. $^{11}\text{CH}_4$ umgewandelt (s. o. Abb.12). Bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,25 bzw. 0,5 entsteht aufgrund der sehr hohen

Geschwindigkeitskonstanten [99] der Reaktion (24) noch $^{11}\text{CO}_2$ mit ca. 30 % bzw. 13 % Ausbeute.



Bei einem NH_3 -Molenbruch von 0,75 tritt keine Oxidation von ^{11}CO zu $^{11}\text{CO}_2$ mehr ein. Durch den hohen NH_3 -Anteil und die darin radiolytisch erzeugten H-Radikale wird das primär gebildete ^{11}CO zum größten Teil zu $^{11}\text{CH}_4$ reduziert (s. o. Abb. 13).

Tabelle 17: G-Werte für die Elektronenradiolyseprodukte von Methan bei einem Druck von 4 Pa (Elektronenenergie 100 eV) [100]

Spezies	H_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$-\text{CH}_4$
G-Wert	6,9	0,7	1,6	0,6	0,2	0,1	7,8

Neben den ^{11}C -Rückstoßprodukten und ihrer Dosisabhängigkeit wurden in Wasser-Methan-Mischungen auch die inaktiven Radiolyseprodukte des Methans wie C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 und C_3H_8 (vgl. Tab. 17) als Funktion der Dosis gemessen und mit den ^{11}C -markierten Produkten verglichen. In der Literatur wird bei der Radiolyse von Methan bei geringen Drücken ein um den Faktor zwei höherer G-Wert für die Bildung von Ethen als für Ethin angegeben [100]. Die Verhältnisse der Produktausbeuten an radiolytisch gebildeten inaktiven Ethen und Ethin sind gemeinsam mit den Verhältnissen der gleichen ^{11}C -markierten Produkte in Abhängigkeit von der Dosis für die drei untersuchten $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -Mischungsverhältnisse aufgetragen (vgl. Abb. 28-30). Bei einer Dosis von 0.2 eV/Molekül betrug die gesamte radiolytische Zersetzung von Methan ungefähr 1%. Bei geringen Dosen bildet Ethen das Hauptprodukt in der Radiolyse von Methan, und ^{11}C -Ethin das Hauptprodukt der Reaktion von heißen ^{11}C -Rückstoßatomen mit CH_4 . Mit Erhöhung des CH_4 -Molenbruchs nimmt auch das Ausbeuteverhältnis an inaktivem

Ethen zu Ethin zu. Dies läßt sich auf den radiolytischen Einfluß der in den Mischungen konstanten Wasserkonzentration zurückführen. Die OH-Radikale fangen einen Teil der reduzierenden H-Radikale ab und erniedrigen so das Verhältnis der Ethen- und Ethinausbeuten. Die makroskopische Reduktion von Ethen zu Ethan setzt bei einer Dosis von $8 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ein.

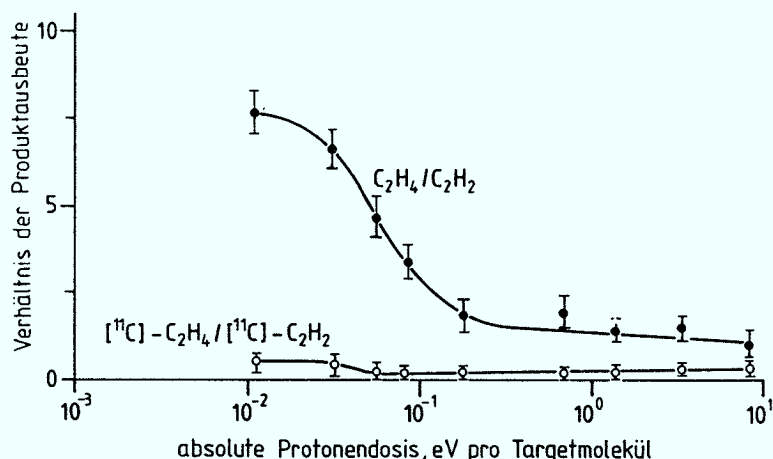


Abb. 28: Verhältnis der inaktiven und der ^{11}C -markierten Ethen- und Ethinausbeuten in Abhängigkeit von der Protonendosis in einem Wasser-Methan-Gemisch bei 295 K und 25 Mol % Methan

Desweiteren nimmt das Verhältnis von inaktivem Ethen zu Ethin mit höherem CH_4 -Molenbruch zu. Höhere Ethen-Ausbeuten wurden auch bei der Photolyse- und bei der Pulsradiolyse von Methan beobachtet [101-104]. Die Ethenbildung sollte vergleichbar dem Mechanismus beim ^{11}C -markierten Ethen durch Insertion von CH-Radikalen in eine CH-Bindung des Methans erfolgen. Die

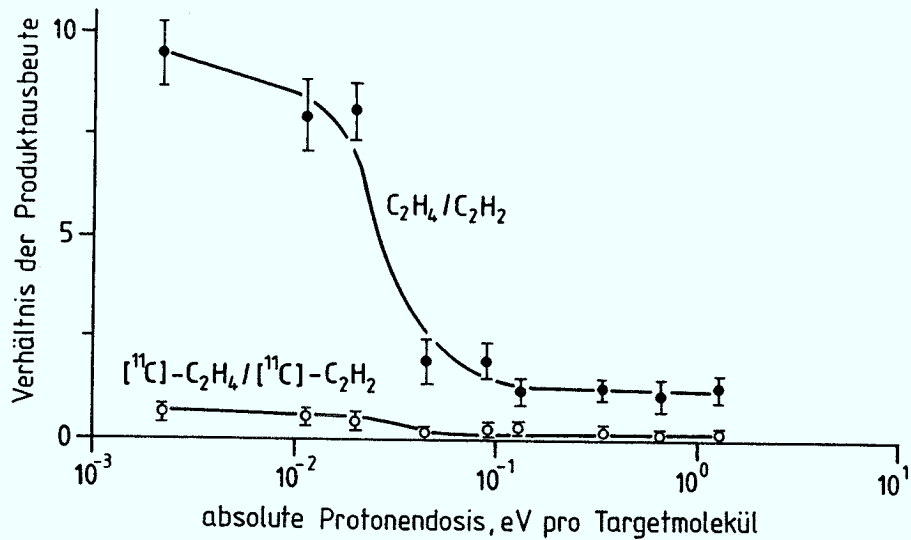


Abb. 29: Verhältnis der inaktiven und der ^{11}C -markierten Ethen- und Ethinausbeuten in Abhängigkeit von der Protonendosis in einem Wasser-Methan-Gemisch bei 295 K und 50 Mol % Methan

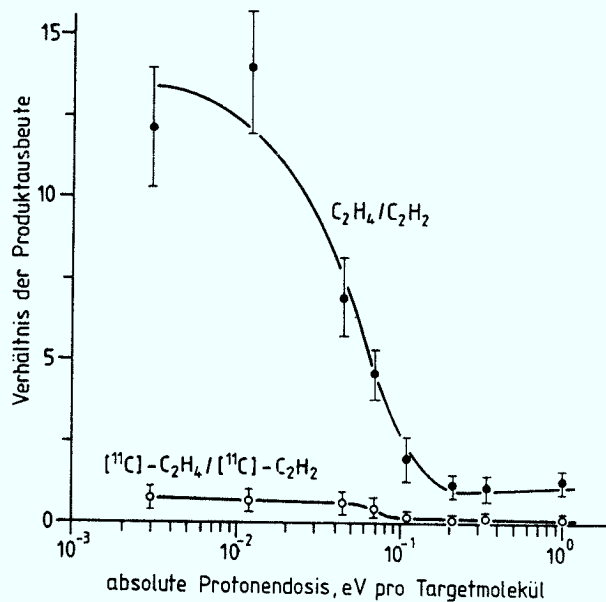


Abb. 30: Verhältnis der inaktiven und der ^{11}C -markierten Ethen- und Ethinausbeuten in Abhängigkeit von der Protonendosis in einem Wasser-Methan-Gemisch bei 295 K und 75 Mol % Methan

gleichen Befunde der höheren Ethen-Ausbeute bei geringen Dosen wurde auch bei den Methan-Ammoniak-Mischungen gefunden. Ein höherer G-Wert für Ethan bei der Methanradiolyse unter einem Druck von 10^5 Pa wird auch in der Literatur angegeben [100,102,103]. Die Bildung von Ethan erfolgt weniger durch eine Insertionsreaktion von Methylen in eine C-H-Bindung des Methans oder durch Rekombination von zwei Methylradikalen als durch Reduktion von Ethen durch radiolytisch gebildete H-Radikale [101]. Neben Methylradikalen wurden bei der Radiolyse von Methan auch Methylen- und Methin-Radikale nachgewiesen [40]. Aus den im Vergleich zur Elektronenradiolyse hohen Ausbeuten an inaktivem C_2H_4 muß geschlossen werden, daß durch hochenergetische Protonen und 3He -Teilchen, die in dieser Arbeit zur Erzeugung des Kohlenstoff-11 benutzt wurden, ein höherer Anteil an Methin-Radikalen entsteht die durch Insertion zum C_2H_4 führen.

4.4. Bildungsmechanismen der ^{11}C -Produkte in festem H_2O und in einer H_2O - NH_3 -Mischung bei 77 K

Die Untersuchungen in festem H_2O bei 77 K ergaben ein weitaus reicheres Produktspektrum als in reinem gasförmigen H_2O [63]. Über einen Dosisbereich von $1 \cdot 10^{-2}$ bis ca. 2 eV/Molekül lassen sich nahezu konstante radiochemische Ausbeuten der ^{11}C -Reaktionsprodukte $^{11}CO_2$, $^{11}CH_3OH$ und $^{11}CH_2O$ beobachten (s. Abb. 22). In diesem Bereich erfaßt man die Produkte unbeeinflusst von begleitender makroskopischer Radiolyse. Die genannten Produkte ergeben zusammen ca. 96 % der radiochemischen Ausbeute. Anders als in der Gasphase, in der bei geringen Dosen fast ausschließlich ^{11}CO gebildet wird, liegt die Ausbeute an ^{11}CO in der festen Phase unter 2 %.

Beim Abkühlen aus der flüssigen Phase erhält man mit großer Wahrscheinlichkeit hexagonales Eis [105], in dem die Sauerstoffatome ein ähnliches Gitter bilden wie die Siliziumatome

im Tridymit. Die Sauerstoffatome sind tetraedrisch von H-Atomen umgeben mit O-H-Abständen von 10.05 nm [106]. Mit ESR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß H-Radikale auch bei Temperaturen unterhalb von 100 K große Mobilität besitzen, die erst unterhalb von 5 K verschwindet [67]. Bei dem mechanistischen Ansatz zur Erklärung der Reaktionsprodukte muß auch in der festen Phase davon ausgegangen werden, daß der primäre Angriff des nukleogenen Kohlenstoffatoms am Sauerstoffatom des Wassermoleküls erfolgt (s. Gl. 10), wobei die Reaktionsenergie an das umgebende Gitter abgegeben werden kann, und instabile Zwischenprodukte stabilisiert werden. Die Insertion in die OH-Bindung nach Gleichung (11) (s. Abschnitt 4.1.) unter Ausbildung von Transhydroxymethylen kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Es wird angenommen, daß die primären Reaktionsprodukte, wie z.B. ^{11}COH oder insbesondere das instabile H^{11}COH im Eisgitter bei 77 K eingefroren sind, die mit H- oder OH-Radikalen zu den stabilen Endprodukten reagieren. Primäre H-Abstraktionsreaktionen der energetischen ^{11}C -Rückstoßatome mit nachfolgenden Insertionsreaktionen von ^{11}CH -Radikalen in eine O-H-Bindung der Wassermoleküle können nicht ausgeschlossen werden. Die Bildung von Methanol durch eine Insertion von $^{11}\text{CH}_2$ in eine OH-Bindung ist unwahrscheinlich.

Die Bildung von $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ oder $^{11}\text{CH}_3\text{OH}$ wird auf die Reaktion von ^{11}COH bzw. H^{11}COH mit den H-Radikalen zurückgeführt, die in der Spur des abgebremsten ^{11}C -Atoms gebildet werden [107] und im Gegensatz zu den OH-Radikalen bei 77 K mobil sind [67] und unmittelbar auf die primäre Reaktion von nukleogenem ^{11}C mit H_2O folgen. Freie mobile Elektronen können dabei ebenfalls in Betracht gezogen werden [108].

Die Bildung von $^{11}\text{CO}_2$ wird auf die Oxidation der primären Reaktionsprodukte durch OH-Radikale zurückgeführt. Dabei muß die Frage offenbleiben, ob der Angriff der OH-Radikale bereits im gestörten Gitter erfolgt oder erst beim Erwärmen vor der Analyse, wenn die Mobilität der OH-Radikale eintritt.

Die kritische Dosis der makroskopischen radiolytischen Veränderung liegt im festen System bei einer absoluten Protonendosis von ca. 2 eV/Molekül sehr viel höher als im H₂O-Gassystem (0,2 eV/Molekül) und in der flüssigen Phase (10⁻⁴ eV/Molekül) [109-111]. Nach einer anfänglichen Reduktionsphase in der das ¹¹CO₂ durch die bei 77 K mobilen H-Radikale zu ¹¹CH₃OH reduziert wird, findet bei höheren Strahlendosen (>10 eV/Molekül) eine weitgehende Oxidation aller Produkte durch OH-Radikale zu ¹¹CO₂ statt und führt damit zu der auch in der flüssigen Phase beobachteten, fast ausschließlichen ¹¹CO₂-Bildung durch die höhere Geschwindigkeitskonstante der OH-Radikalreaktion (s. Gl. 24).

Bei der Diskussion der Ergebnisse der ¹¹C-Rückstoßreaktionen in einer festen Wasser-Ammoniak-Mischung von 25 Molprozent NH₃ muß die Inhomogenität des Systems bei 77 K berücksichtigt werden. Das Phasendiagramm nach Miller [112] weist die untersuchte Mischung bei 77 K als einen Mischkristall aus dem Hydrat NH₃·2H₂O und Wasser im Verhältnis 1:1 aus.

Das Spektrum der ¹¹C-Reaktionsprodukte wird durch die Hauptprodukte ¹¹CH₂NOH und ¹¹CH₃OH geprägt (s. Abb. 23). Die Ausbeuten an ¹¹CO₂ und ¹¹CO betragen bei einer Dosis von 10⁻² eV/Molekül schon weniger als 10 %. Eine kritische Strahlendosis, bei der eine makroskopische Radiolyse einsetzt, ist bei 2 eV/Molekül offenkundig noch nicht erreicht.

Für die ¹¹CH₃OH-Bildung wird in Analogie zum festen H₂O die Reduktion von primärem ¹¹CO oder H¹¹COH angenommen. Die höhere Ausbeute wird auf den größeren Wasserstoffanteil der Mischung zurückgeführt. Dementsprechend läßt sich auch die sehr stark erniedrigte ¹¹CO₂-Ausbeute gegenüber dem reinen, festen H₂O verstehen. Die in der Spur gebildeten OH-Radikale rekombinieren bevorzugt mit H-Radikalen und stehen deshalb für die Oxidation nicht zur Verfügung. Im Gegensatz zum festen H₂O wird in der untersuchten Mischung kein ¹¹CH₂O gebildet. Dies

läßt vermuten, daß ein Teil der $^{11}\text{CH}_2\text{NOH}$ -Ausbeute auf Kondensationsreaktionen von $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ mit Ammoniak zu Methylenimin mit nachfolgender Oxidation durch OH-Radikale zurückzuführen ist. Daneben sollte in dem Ammoniak-Hydrat in geringen Anteilen auch die direkte Reaktion von nukleogenen ^{11}C -Atomen mit dem Ammoniak unter Ausbildung eines instabilen Zwischenproduktes wie z.B. Methylenimin angenommen werden, welches im Gegensatz zur Gasphase bei 77 K stabilisiert wird und in Folgereaktionen, die erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur einsetzen, Formaldoxim bilden.

4.5. Bedeutung der Ergebnisse für die kosmische Chemie

Die Reaktionen von energetischen Kohlenstoffatomen in festem H_2O und in einer H_2O - NH_3 -Mischung sind von Bedeutung für das Verständnis der Bildung organischer Verbindungen in den äußeren Schichten kosmischer Staubpartikel und in Kometenkernen wie z.B. P/Halley.

Bis zu einem Abstand von ca. 5 A.U. von der Sonne ist die Koma des Kometen entwickelt, und der Kern für energetische Partikel abgeschirmt. Außerhalb dieses Abstandes bis zum Aphel (ca. 35 A.U. von der Sonne) ist der Kometenkern dem Sonnenwind direkt ausgesetzt. Insgesamt wird die feste Phase in dieser der Sonne abgewandten Laufbahn ungefähr einem fünftel der Gesamtbestrahlung ausgesetzt. Hierbei können energetische Kohlenstoffatome aus dem Sonnenwind oder der kosmischen Strahlung, sowie sekundäre energetische Atome aus Stoßkaskaden der einfallenden Teilchen hoher kinetischer Energie mit den oberen Eisschichten in Wechselwirkung treten. Die Ergebnisse der ^{11}C -Rückstoßreaktionen in reinem Wasser bei 77 K und in einer 25 %igen Wasser-Ammoniak-Mischung bei 77 K können dabei einen Beitrag zum Verständnis der chemischen Evolution in Kometen liefern. Das Fehlen von $^{11}\text{CH}_2\text{O}$ in der untersuchten Mischung im Vergleich zum reinen Eis bei 77 K und die hohen Ausbeuten an $^{11}\text{CH}_2\text{NOH}$ sprechen gegen eine Bildung von Polyoxymethylen [113] in ammoniakhaltigen Eisschichten auf interstellaren Staub-

in ammoniakhaltigen Eisschichten auf interstellaren Staubkörnern.

Die Ergebnisse über die Produktbildung in gasförmigen wässrigen Gemischen kann der Erklärung der CO-Anomalien in der Koma des Kometen P/Halley dienen. Der beobachtete Anstieg der CO-Dichte in der H₂O-dominierten Koma von 2,6 % in einem Abstand von 10000 km auf einen Wert von ca. 15 % bei 20000 km bezogen auf die H₂O-Dichte zeigt eine Abweichung vom radialen Ausflußgesetz und ist durch Photolyse von CO₂ nicht zu erklären. Hier kann die präferentielle Reaktion von Kohlenstoffatomen des Sonnenwindes mit den Wassermolekülen einen Beitrag zur Erklärung der Abweichungen liefern.

Die Untersuchungen über die Produktbildung energetischer Kohlenstoffatome im gasförmigen NH₃-CH₄-System sind ebenfalls wichtig im Hinblick auf Hochenergie- und Radiolysereaktionen in den äußeren Schichten der Atmosphäre mancher Planetenmonde, insbesondere des Titan.

5. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die chemischen Reaktionen von Rückstoßkohlenstoff-11 in den binären Gasmischungen $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ und NH_3-CH_4 in verschiedenen Mischungsverhältnissen sowie in festem H_2O und in einer festen $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Mischung in Abhängigkeit von der Dosis untersucht.

Die Untersuchungen sollten u.a. der Simulation der von Sonnenwind, Sonnenstrahlung und kosmischer Strahlung in der Koma und dem Kern von Kometen hervorgerufenen chemischen Prozesse dienen. Sie sollten weitere Aufschlüsse über die Rolle des wichtigsten biogenen Elements Kohlenstoff bei der chemischen Evolution des Sonnensystems geben. Neben den eigentlichen Hochenergieprozessen zu den sogenannten Primärprodukten wurde auch deren strahlenchemische Veränderung über einen großen Dosisbereich verfolgt.

Die Erzeugung der energetischen ^{11}C -Atome erfolgte je nach Targetzusammensetzung durch die Kernreaktionen $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$, $^{12}\text{C}({}^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$ oder die $^{16}\text{O}(\text{p}, \alpha \text{pn})^{11}\text{C}$ -Reaktion. Die Bestimmung der ^{11}C -markierten Produkte wurde mittels Radiogas- und Radioflüssig-Chromatographie (HPLC) durchgeführt.

In den gasförmigen $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -Gemischen reagieren die ^{11}C -Rückstoßatome bevorzugt mit H_2O -Molekülen unter ^{11}CO -Bildung. Im unteren Dosisbereich ist ^{11}CO das Primärprodukt mit einer radiochemischen Ausbeute von ca. 98 %. Oberhalb etwa $1 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül entstehen in zunehmendem Maße vor allem $^{11}\text{CH}_4$, $^{11}\text{CO}_2$ und $^{11}\text{CH}_3\text{NH}_2$ als Produkte der begleitenden Radiolyse. Während in reinem H_2O fast ausschließlich $^{11}\text{CO}_2$ gebildet wird, entsteht im $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ -System bei hohen Dosen bevorzugt $^{11}\text{CH}_4$ mit radiochemischen Ausbeuten bis zu 80 %. Der reduzierende Einfluß des NH_3 -Anteils durch radiolytisch erzeugte H-Radikale bewirkt, daß bei einem NH_3 -Molenbruch von 0.75 die radiochemische Ausbeute an $^{11}\text{CO}_2$ oberhalb einer Dosis von 0.1 eV/Molekül nur 1% bis 2% beträgt.

Im $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -System entstehen im niedrigen Dosisbereich bei etwa $5 \cdot 10^{-3}$ eV/Molekül neben ^{11}CO vor allem die Primärprodukte der Reaktion von Rückstoßkohlenstoff mit Methan, $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$. Sie können auf die bekannten Insertionsreaktionen von ^{11}C und ^{11}CH in die C-H-Bindungen von Methan zurückgeführt werden. Bei kleinem Methanmolenbruch entsteht darüberhinaus auch $^{11}\text{CH}_2\text{O}$, dessen Bildung durch Insertion von ^{11}CH -Radikalen in eine O-H-Bindung von Wasser gedeutet wird. Bei kleinen Dosen und Drücken unterhalb 40 hPa ist die Reaktivität der Rückstoßkohlenstoffatome gegenüber Methan um einen Faktor 1,6 größer als gegenüber Wasser. Oberhalb einer Dosis von $5 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül setzt im $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ -System die Bildung von Radiolyseprodukten ein. Es entstehen $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_6$ und höhere Alkane, während die Ausbeuten von $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ stark abnehmen.

Im NH_3-CH_4 -System werden im unteren Dosisbereich insbesondere die Primärprodukte der Reaktion von Rückstoßkohlenstoff mit CH_4 , $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_2$ und $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_4$ beobachtet. In den NH_3 -reichen Systemen setzt die radiolytische Zersetzung der Primärprodukte und die Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere $[^{11}\text{C}]-\text{C}_2\text{H}_6$ erst oberhalb einer kritischen Dosis von $3 \cdot 10^{-2}$ eV/Molekül ein.

Die Versuchsergebnisse sind von Bedeutung zur Erklärung der CO-Anomalien in der Koma des Kometen P/Halley. Durch die Wechselwirkung des Sonnenwindes und der Sonnenstrahlung mit der H_2O -dominierten Koma sollten Kohlenstoffatome präferentiell zu CO führen und somit einen Beitrag zu den beobachteten Abweichungen der CO-Dichte vom radialen Ausflußgesetz führen. Die Untersuchungen am System NH_3-CH_4 sind ebenfalls wichtig im Hinblick auf Hochenergie- und Radiolysereaktionen in den äußeren Schichten der Atmosphäre mancher Planetenmonde, insbesondere des Titan.

Die festen Systeme ergeben ein weitaus reicheres Produktspektrum als die Gassysteme. In reinem H₂O-Eis werden ca. 45 % ¹¹CO₂, 32 % ¹¹CH₃OH und 18 % ¹¹CH₂O als Primärprodukte gefunden. Die kritische Strahlendosis liegt mit etwa 2 eV/Molekül viel höher als im H₂O-Gassystem. Die H₂O-NH₃-Eismischung zeigt ein Produktspektrum, das nicht aus den in reinen H₂O- oder NH₃-Eissystemen beobachteten abgeleitet werden kann. Hauptprodukte sind hier Formaldoxim ¹¹CH₂NOH (40-57 %) und ¹¹CH₃OH (40 %). Die kritische Strahlendosis der einsetzenden radiolytischen Veränderung der Primärprodukte wird bei 2 eV/Molekül noch nicht erreicht.

Das feste Mischungssystem zeigt, daß die Zusammensetzung der lokalen Reaktionszonen von entscheidender Bedeutung für die Produktbildung ist. So sehr dies auch eine Extrapolation des Verhaltens von Mischungen aus dem der reinen Substrate erschwert, demonstriert es jedoch die Bedeutung der Eismischphasen für die Erzielung organischer Produkte für chemische Evolutionsprozesse im Weltall. Hierin ist die Eisphase der Gasphase überlegen, da sie eine größere Chance der Stabilisierung angeregter Zwischenzustände durch Energieübertragung auf die Nachbaratome bietet und daneben auch eine höhere Strahlenstabilität gewährleistet.

6. LITERATURVERZEICHNIS

1. T. Tominaga, E. Tachikawa, "Modern Hot-Atom Chemistry and its Applications", Springer-Verlag, Frankfurt (1981)
2. G. Stöcklin, Chemie heißer Atome, Verlag Chemie, Weinheim (1969); s. auch erweiterte franz. Ausgabe: Chimie des atomes chauds, Masson, Paris (1972)
3. Y.T. Lee in G. Scoles, U. Buck (Hrsg.): Atomic and Molecular Beam Method, University Press, Oxford (1986)
4. Y.T. Lee, Angewandte Chemie, 99, 967 (1987)
5. J.C. Polanyi, Angewandte Chemie, 99, 981 (1987)
6. D.R. Herschbach, Angewandte Chemie, 99, 1251 (1987)
7. R.A. Ferrieri, A.P. Wolf, Radiochimica Acta, 34, 69 (1983)
8. A.P. Wolf, Ann. Rev. Nucl. Sci. 10, 259 (1960)
9. A.P. Wolf, Adv. Org. Phys. Chem., V. Gold, (Hrsg.) Academic Press, (1964), 2, 201
10. R. Wolfgang, Progress in Reaktion Kinetics, G. Porter, (Hrsg.) Pergamon Press (1965), 2, 97
11. A.P. Wolf, Hot Atom Chemistry Status Report, IAEA Wien, 1975, 203
12. G. Stöcklin, in Handbuch der medizinischen Radiologie, Band XV/1B: Emissions-Computertomographie mit kurzlebigen zyklotron-produzierten Radiopharmaka, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1987)
13. A.P. Wolf in Positron Emission Tomography and Autoradiography, M.E. Phelps, J.C. Mazziotta, H.R. Schelbert, (Hrsg.) Raven Press, New York (1986)
14. K. Rössler, B. Nebeling, ESA Special Report SP-278, 509 (1987)
15. K. Rössler, H.-J. Jung, B. Nebeling, Adv. Space Res. 4 (12), 83 (1984)
16. I.N. Toptygin, Cosmic Rays in Interplanetary Magnetic Fields, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1985)
17. L.J. Lanzerotti, C.G. MacLennan, J. Geophys. Res. 78, 3935 (1973)
18. M.A. Strosyio, L. Katz, G.K. Yates, B. Stellars, F.A. Hanser, J. Geophys. Res. 81, 283 (1976)
19. W.L. Brown, L.J. Lanzerotti, J. Phys. Chem. 87, 4218 (1983)

20. W.D. Watson, Rev. Mod. Phys. 48, 513 (1976)
21. S.S. Prasad, W.T. Huntress, Jr. Astrophys. J. 239, 151 (1980)
22. W.W. Duley, D.A. Williams, Interstellar Chemistry, Academic Press, London 1984
23. M. Greenberg, in Cosmochemistry and the Origin of Life, C.Ponnamperuma (Hrsg.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1983), 71
24. K. Rössler, in The Atmospheres of Saturn and Titan, ESA Special Report SP-241, 175 (1984)
25. K. Rössler, Radiochimica Acta, 43, 123 (1988)
26. H. Balsinger, H. Fechtig, J. Geiss, Spektrum der Wissenschaft, 10, 40 (1987)
27. C.W. Allen, et al., Astron. Astrophys. 187, 502 (1987)
28. D.E. Brownlee, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 323, 305 (1987)
29. K. Rössler, B. Nebeling, J. Physique (Paris) 48 (3, suppl.) C1-691 (1987)
30. F.L. Whipple, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 323, 339 (1987)
31. O. Winnewisser, E. Herbst, Topics in Current Chemistry, 139, 119 (1987)
32. W.F. Libby, J. Am. Chem. Soc. 69, 2523 (1947)
33. J.B. Marion, F.C. Young, Nuclear Reaktion Analysis, Amsterdam (1968), 40
34. M.S.W. Massey, E.H.S. Burhop, Elektronik and Ionic Impact Phenomena, Oxford Univ. Press, London (1952)
35. M. Marshal, C. MacKay, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc. 86, 4741 (1964)
36. J. Bednar, Radiat. Phys. Chem. 12, 79 (1978)
37. Handbook of Chemistry and Physics 66nd Edition, R.C. Weast (Hrsg.), CRC-Press Inc., Boca Raton Florida (1987-1988)
38. P.B. Shevlin, in Reaktive Intermediates, R.A. Abramovitch (Hrsg.), Plenum Press, New York (1980)
39. M.C. Sauer, Jr. in "The Study of Fast Processes and Transient Spezies by Electron Pulse Radiolysis", J.H. Baxendale, F. Busi (Hrsg.), D. Reidel, Publishing Company, Dordrecht (1982)
40. K. Kleineremanns, R. Schinke, J. Chem. Phys. 80, 1440 (1984)
41. D. Husain, P.E. Norris, Faraday Discuss. Chem. Soc. 67, 273 (1979)
42. G.M. Meaburn, D. Perner, Nature 212, 1042 (1966)

43. W. Braun, A.M. Bass, D.D. Davis, J.D. Simmons, Proc. Roy. Soc. A 312, 417 (1969)
44. D. Husain, L.J. Kirsch, Trans. Faraday Soc., 67, 2025 (1971)
45. D. Husain, A.N. Young, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 71, 525 (1975)
46. D. Husain, D.P. Newton, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 78, 51, (1982)
47. F.F. Martinotti, M.J. Welch, A.P. Wolf, Chem. Comm. 115 (1968)
48. M.W. Bosnali, D. Perner, Report Jül-897-PC (1972)
49. P.H. Kim, K. Taki, S. Namba, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 2953 (1975)
50. S.N. Ahmed, M.L. McKee, P.B. Shevlin, J. Am. Chem. Soc. 105, 3942 (1983)
51. P.S. Skell, J.S. Havel, M.J. Mc Glinchey, Acc. Chem. Res. 6, 97 (1973)
52. C. MacKay, in Carbenes, R.A. Moss, M. Jones Jr. (Hrsg.), Wiley-Interscience, New York (1975) 2
53. P.S. Skell, R.R. Engel, J. Am. Chem. Soc. 88, 4883 (1966)
54. G. Stöcklin, A.P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 85, 229 (1963)
55. P.B. Shevlin, D.W. Mc Pherson, P. Melius, J. Am. Chem. Soc. 103, 7006 (1981)
56. P.B. Shevlin, D.W. Mc Pherson, P. Melius, J. Am. Chem. Soc. 105, 488 (1983)
57. G. Stöcklin, H. Stangl, D.R. Christman, J.B. Cumming, A.P. Wolf, J. Phys. Chem. 67, 1735 (1963)
58. G.F. Palino, A. F. Voigt, J. Am. Chem. Soc. 91, (1969)
59. A.F. Voigt, G.F. Palino, R.L. Williams, J. Phys. Chem. 75, 2248 (1971)
60. R.L. Williams, A.F. Voigt, J. Phys. Chem. 75, 2253 (1971)
61. C. MacKay, R. Wolfgang, Radiochim. Acta 1, 42 (1962)
62. B. Nebeling, Report-Jül-1973 (1985)
63. B. Nebeling, K. Rössler, G. Stöcklin, Radiochim. Acta 38, 15 (1985)
64. J.Y. Yang, A.P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 82, 4488 (1960)
65. F. Cacace, A.P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 84, 3202 (1962)
66. F. Cacace, A.P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 87, 5301 (1965)
67. A. Plonka, E. Szajdzinska-Pietek, J. Kroh, Rad. Phys. Chem. 23, 583 (1984)

68. J.M. Warmann, J. Eden, M. Zhou-Lei, Rad. Phys. Chem. 23, 37 (1984)
69. M.P. de Haas, M. Kunst, J.M. Warmann, J.B. Verberne, J. Phys. Chem. 87, 4089 (1983)
70. G. Harbottle, A.G. Maddock, (Hrsg.), Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1979)
71. T. Matsuura, (Hrsg.), Hot Atom Chemistry, Kodansha Ltd., Tokyo (1983)
72. M. Vogt, Dissertation, Universität zu Köln, 1983, Report-Jül-1855 (1983)
73. K. Rössler, H. Lattke, C. Mathias, L.M. Al-Shukri, M. Vogt, J. Lab. Comp. Radiopharm. 19, 1618 (1982)
74. K. Rössler, Rad. Effects 99, 21 (1986)
75. A.P. Wolf, C.S. Redvanly, Int. J. appl. Rad. Isotopes, 28, 29 (1977)
76. W.W. Jacobs, D. Bodansky, D. Chamberlin, D.L. Oberg, Phys. Rev. C 9, 2134 (1974)
77. G.T. Bida, T.J. Ruth, A.P. Wolf, Radiochem. Acta 27, 181 (1980)
78. U. Littmark, Handbook of Range Distributions, J.F. Ziegler (Hrsg.), Pergamon Press New York 6, (1980)
79. Landolt-Börnstein, K.A. Keller, J. Lange, H. Münzel, G. Pfennig, Q-Values and Excitation Functions of Nuclear Reactions, Part b, Excitation Functions for Charged Particles, Springer Verlag, Berlin 5 (1973)
80. G. Albouy, J.-P. Cohen, M. Gusakow, Mme N. Poffe, H. Sergolle, L. Valentin, Phys. Lett. 2, 306 (1962)
81. H.J. Probst, P. Jahn, C. Alderliesen, C. Meyer-Böricke, Institut für Kernphysik der Kernforschungsanlage Jülich, private Mitteilung
82. J.F. Ziegler, Handbook of Stopping Cross-Sections for Energetic Ions in all Elements, Pergamon Press, New York 5 (1980)
83. K.F. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure 4, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York (1978)
84. M.J. Frisch, R. Krishnan, J.A. Pople, J. Phys. Chem. 85, 1467 (1981)

85. G.F. Adams, G.D. Bent, R.J. Bartlett, G.D. Purvis,
J.Phys.Chem. 75, 834 (1981)
86. L.B. Harding, H.B. Schlegel, R. Krishnan, J.A. Pople,
J.Phys.Chem. 84, 3394 (1980)
87. J.D. Goddard, Y. Yamaguchi, H.F. Schäfer, J.Chem.Phys. 75,
3459 (1981)
88. P.L. Houston, C.B. Moore, J.Chem.Phys. 65, 757 (1976)
89. P. Ho, .J. Bemford, P.J. Buss, Y.T. Lee, C.B. Moore,
J.Chem.Phys. 76, 3630 (1982)
90. W.M. Gebhart, M.L. Elert, D.F. Heller, Chem. Rev. 80,403
(1980)
91. J.C. Weisshaar, C.B. Moore, J.Phys.Chem. 70, 5135 (1979)
92. H.M.Frey, I.D.R. Stevens, J. Chem. Soc. (London), 1965, 1700
93. R. Wagner, Dissertation, Universität zu Köln, Januar 1980,
Report Jül-1956 (1980)
94. G. Stöcklin, A.P. Wolf, Chemical Effects of Nuclear
Transformations, IAEA, Wien, 1965, Vol. 1, 121
95. K.K. Taylor, H.J. Ache, A.P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 97, 5970
(1975)
96. D.A. Armstrong, in Radiation Chemistry, Farhataziz, M.A.J.
Rodgers (Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987
97. C. Willis, A.W. Boyd, Int. J. Radiat. Phys. Chem. 8, 71
(1976)
98. M.C. Sauer, Jr. Adv. Radiat. Chem. 5, 97 (1976)
99. C.D.Jonah, W.A.Mulac, P.J.Zeglinski, J.Phys.Chem. 88, 4100
(1980)
100. P.S. Rudolph, Advan. Chem. Ser. 82, 101 (1968)
101. R.E. Rebbert, S.G. Lias, P. Ausloos, Chem. Phys. Lett. 12,
323 (1971)
102. W. Braun, K.H. Welge, J.R. McNesby, J. Chem. Phys. 45, 2650
(1966)
103. P.J. Ausloos, S.G. Lias, J. Chem. Phys. 38, 2207 (1963)
104. R.W. Hummel, J.A. Hearne, J. Phys. Chem. 75, 1164 (1971)
105. E. Mayer, A. Hallbrucker, Nature 325, 601 (1987)
106. J.L. Magee, A. Chatterjee, in Radiation Chemistry,
Farhataziz, M.A.J. Rodgers (Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft,
Weinheim 1987, 137
107. W.F. Kuhs, M.S. Lehmann, J. Phys. Chem. 87, 4312 (1983)

108. M.P. de Haas, M. Knust, J.M. Warmann, J.B. Verberne, J. Phys. Chem. 87, 4089 (1983)
109. T. Stenström, Dissertation, University of Uppsala, Schweden (1970)
110. G. Schmitz, B. Nebeling, K. Rössler, Report-Jül-2119, März 1987
111. B. Nebeling, K. Rössler, G. Schmitz, Adv. Space Res. 6 (12), 207 (1986)
112. S.L. Miller, in Ices in the Solar System, J. Klinger et al. (Hrsg.) D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1985, 72
113. W.F. Hübner, D.C. Boice, C.M. Sharp, Astrophys. J., 320 L149 (1987)

7. ANHANG

Tabelle 18: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im H_2O - NH_3 -System bei 295 K und 34 mb Gesamtdruck mit einem NH_3 -Molenbruch von 0,25

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül·s]	Radiochemische Ausbeute [%]					
		CO	CH_4	CO_2	CH_2O	CH_3NH_2	CH_2NOH
0,006	$2 \cdot 10^{-4}$	97,6 $\pm 2,1$	0,1 $\pm 0,05$	2,2 ± 2			0,1 $\pm 0,05$
0,01	$3,3 \cdot 10^{-4}$	96,2 $\pm 3,0$	0,1 $\pm 0,05$	3,1 $\pm 2,1$		0,4 0,3	0,2 $\pm 0,1$
0,04	$1,3 \cdot 10^{-3}$	98,2 $\pm 0,4$	0,6 $\pm 0,1$	0,4 $\pm 0,1$		0,5 $\pm 0,3$	0,3 $\pm 0,2$
0,05	$1,6 \cdot 10^{-3}$	87,4 $\pm 2,1$	7,1 $\pm 3,5$	3,4 $\pm 1,1$		1,6 ± 1	0,5 $\pm 0,3$
0,09	$3 \cdot 10^{-3}$	83,6 $\pm 2,8$	11,5 ± 3	2,1 $\pm 1,8$		2,4 $\pm 1,5$	0,4 $\pm 0,2$
0,27	$2,2 \cdot 10^{-2}$	88,7 $\pm 1,4$	2,9 $\pm 2,6$	6,3 $\pm 1,1$		2 ± 1	0,1 $\pm 0,1$
0,55	$4,5 \cdot 10^{-4}$	79,1 $\pm 4,8$	9,7 $\pm 3,5$	9,5 $\pm 0,6$	0,2 $\pm 0,1$	1,3 $\pm 0,3$	0,2 $\pm 0,1$
1,1	$9 \cdot 10^{-4}$	73,7 $\pm 1,5$	13,6 $\pm 2,1$	10,8 $\pm 2,9$		1,5 $\pm 0,8$	0,4 $\pm 0,2$
2,7	$2,2 \cdot 10^{-3}$	68,9 $\pm 3,3$	20 $\pm 4,6$	9,8 $\pm 0,8$		1 $\pm 0,5$	0,3 $\pm 0,2$
3,5	$2,9 \cdot 10^{-3}$	56,9 $\pm 0,2$	33,5 ± 1	8,5 $\pm 1,1$		1,1 $\pm 0,4$	
4,8	$4 \cdot 10^{-3}$	51,3 $\pm 1,7$	30,2 $\pm 2,2$	18 $\pm 0,3$		0,5 $\pm 0,2$	
5,8	$4,8 \cdot 10^{-3}$	58,7 $\pm 3,0$	28,5 $\pm 4,2$	11,3 $\pm 3,7$	0,8 $\pm 0,3$	0,7 $\pm 0,2$	
10,3	$8,6 \cdot 10^{-3}$	46,8 $\pm 0,6$	34,1 $\pm 3,6$	18,7 $\pm 2,2$		0,4 $\pm 0,2$	
18,6	$1,55 \cdot 10^{-2}$	34,8 $\pm 2,9$	31,1 $\pm 3,6$	32,9 $\pm 2,1$	0,1 $\pm 0,05$	0,8 $\pm 0,3$	0,3 $\pm 0,2$

Tabelle 19: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im H_2O - NH_3 -System bei 295 K und 50 mbar Gesamtdruck mit einem NH_3 -Molenbruch von 0,5

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül·s]	Radiochemische Ausbeute [%]							
		CO	CH_4	CO_2	CH_2O	CH_3NH_2	CH_2NOH		
0,005	$3,3 \cdot 10^{-3}$	97,3 $\pm 2,5$	0,1 $\pm 0,05$	2,0 $\pm 1,5$	0,1 $\pm 0,05$	0,3 $\pm 0,2$	0,2 $\pm 0,1$		
0,01	$3,3 \cdot 10^{-4}$	95,4 $\pm 2,3$	4 $\pm 2,8$	0,2 $\pm 0,1$		0,4 $\pm 0,2$			
0,03	$1 \cdot 10^{-4}$	91,5 $\pm 1,3$	1,6 $\pm 0,1$	3,7 $\pm 1,7$	0,1 $\pm 0,05$	2,2 $\pm 1,6$	0,7 $\pm 0,4$		
0,055	$5,5 \cdot 10^{-3}$	87,6 $\pm 2,3$	3,2 ± 1	9,2 $\pm 2,2$					
0,1	$5 \cdot 10^{-2}$	86,7 $\pm 3,2$	1,8 ± 1	11,5 $\pm 2,7$					
0,16	$3,7 \cdot 10^{-3}$	85,9 $\pm 2,2$	5,9 ± 1	7,5 $\pm 1,6$		0,7 $\pm 0,6$			
0,25	$2,1 \cdot 10^{-4}$	88,6 $\pm 1,3$	1,7 $\pm 1,6$	8,9 $\pm 3,2$		0,7 $\pm 0,5$	0,1 $\pm 0,05$		
0,52	$5,2 \cdot 10^{-2}$	76,8 $\pm 3,2$	4,8 $\pm 2,2$	16,6 $\pm 4,7$		1,7 $\pm 0,9$	0,1 $\pm 0,05$		
0,75	$6,9 \cdot 10^{-4}$	74,9 $\pm 3,3$	10,3 $\pm 3,2$	13,6 $\pm 2,4$		1,2 $\pm 0,5$			
1,4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	73,1 $\pm 2,8$	11 $\pm 3,5$	14,2 $\pm 3,3$		1,7 $\pm 0,6$			
3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	71,9 $\pm 2,1$	13,4 $\pm 2,3$	12,8 $\pm 3,1$	0,1 $\pm 0,1$	1,7 $\pm 1,2$	0,1 $\pm 0,05$		
6,6	$5,5 \cdot 10^{-3}$	57,6 $\pm 7,6$	23,5 $\pm 3,8$	12,5 $\pm 0,5$	0,4 $\pm 0,2$	5 $\pm 1,5$	1 $\pm 0,8$		
8,3	$6,9 \cdot 10^{-3}$	57,7 $\pm 0,6$	35,1 $\pm 0,5$	4,8 $\pm 2,7$		2,4 $\pm 0,5$			
17	$1,4 \cdot 10^{-2}$	47,1 $\pm 0,8$	34 $\pm 0,9$	18,4 $\pm 1,2$		0,5 $\pm 0,3$			

Tabelle 20: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im H_2O - NH_3 -System bei 295 K und 100 mbar Gesamtdruck mit einem NH_3 -Molenbruch von 0,75

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül·s]	Radiochemische Ausbeute [%]					
		CO	CH_4	CO_2	CH_2O	CH_3NH_2	CH_2NOH
0,0055	$3,7 \cdot 10^{-4}$	95,8 $\pm 0,7$	2,4 $\pm 2,4$	1,7 $\pm 1,5$		0,1 $\pm 0,1$	
0,013	$4,3 \cdot 10^{-4}$	91 $\pm 2,1$	4 $\pm 1,8$	3,3 $\pm 1,1$	0,3 $\pm 0,3$	1,3 $\pm 0,5$	0,1 $\pm 0,1$
0,03	$5 \cdot 10^{-4}$	88,9 $\pm 1,4$	0,7 $\pm 0,6$	4,9 $\pm 1,1$		5,5 $\pm 0,8$	
0,055	$1,8 \cdot 10^{-3}$	81,1 ± 6	13,9 $\pm 8,7$	2,7 $\pm 1,4$		2,3 $\pm 1,4$	
0,08	$1,3 \cdot 10^{-3}$	63,8 $\pm 11,1$	36,1 ± 11	0,1 $\pm 0,1$			
0,2	$6,6 \cdot 10^{-3}$	44,9 $\pm 2,1$	50,9 $\pm 2,4$	0,9 $\pm 0,2$	0,7 $\pm 0,5$	2,0 $\pm 1,1$	0,6 $\pm 0,3$
0,5	$4,2 \cdot 10^{-2}$	42,6 $\pm 3,7$	52,2 $\pm 3,8$	0,9 $\pm 0,2$	0,1	2,6 $\pm 0,3$	1,6 $\pm 0,2$
0,7	$2,3 \cdot 10^{-2}$	40,7 $\pm 1,9$	57,6 $\pm 2,3$	0,9 $\pm 0,6$		0,8 $\pm 0,3$	
1	$8,3 \cdot 10^{-4}$	35,8 $\pm 2,7$	61,9 $\pm 3,1$	0,5 $\pm 0,3$		1,1 $\pm 0,8$	0,7 $\pm 0,5$
1,4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	34,2 $\pm 1,8$	63,3 $\pm 1,7$	0,7 $\pm 0,3$	0,1 $\pm 0,1$	1,1 $\pm 0,9$	
2,2	$1,8 \cdot 10^{-3}$	35,5 $\pm 1,3$	59,7 $\pm 2,3$	2,4 $\pm 1,2$	0,3 $\pm 0,2$	1,8 $\pm 1,2$	0,3 $\pm 0,2$
5	$4,2 \cdot 10^{-3}$	24,8 $\pm 0,6$	75,1 $\pm 0,4$	0,1 $\pm 0,1$			
10	$8,3 \cdot 10^{-3}$	24,9 $\pm 0,2$	71,8 $\pm 1,1$	2,5 $\pm 1,1$	0,3 $\pm 0,2$	0,5 $\pm 0,3$	
29	$2,4 \cdot 10^{-2}$	14,9 $\pm 0,8$	79,9 $\pm 0,5$	4,5 $\pm 0,3$	0,5 $\pm 0,1$	0,2 $\pm 0,1$	

Tabelle 21: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im System $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ bei 295 K und einem Gesamtdruck von 34 mb mit einem CH_4 -Molenbruch von 0,25 im Dosisbereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis 13 eV/Molekül

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül·s]	Radiochemische Ausbeute [%]													Σ 0,5 und höhere
		CO	CH_4	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	CH_2O	$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	CH_3OH	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	
0,0022	$3,7 \cdot 10^{-5}$	59,5	0,2	0,2	10,3	0,2	21,2		8,4						
		$\pm 1,5$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 3,7$	$\pm 0,2$	$\pm 4,2$		$\pm 3,8$						
0,011	$3,7 \cdot 10^{-5}$	61,2	1,3	6,6	8,7	2,5	16,5		3,4						
		$\pm 3,6$	$\pm 0,3$	$\pm 1,6$	$\pm 2,4$	$\pm 0,6$	$\pm 3,2$		$\pm 1,6$						
0,032	$3,6 \cdot 10^{-5}$	49,6	6	3,3	9,4		23,6		4,4		3,7				
		$\pm 4,4$	$\pm 2,1$	$\pm 0,7$	$\pm 1,7$		$\pm 2,6$		$\pm 1,3$		$\pm 1,7$				
0,057	$1,2 \cdot 10^{-4}$	53,5	3,9	4,3	5,7		26,8		3	2,5			0,3		
		$\pm 3,5$	$\pm 1,4$	$\pm 0,9$	$\pm 1,1$		$\pm 2,0$		$\pm 1,3$	$\pm 0,8$			$\pm 0,1$		
0,09	$9,9 \cdot 10^{-4}$	35,1	7,4	9,9	5,4	0,7	27,2	1,1	3,3	3,3		1,7			4,9
		$\pm 3,1$	$\pm 1,6$	$\pm 1,3$	$\pm 1,1$	$\pm 0,2$	$\pm 3,4$	$\pm 0,2$	$\pm 1,2$	$\pm 0,9$		$\pm 0,4$			$\pm 1,5$
0,19	$6,3 \cdot 10^{-3}$	58,9	4,7	9,9	3,3	8,1	9,2	1,3	3,7	0,6		0,3			
		$\pm 4,3$	$\pm 2,1$	$\pm 3,2$	$\pm 1,2$	$\pm 2,1$	$\pm 2,2$	$\pm 0,3$	$\pm 1,3$	$\pm 0,3$		$\pm 0,2$			
0,7	$5,8 \cdot 10^{-4}$	58	10,4	7,5		11,3		12,8							
		$\pm 2,2$	$\pm 3,1$	$\pm 0,9$		± 1		$\pm 3,5$							
1,4	$1,2 \cdot 10^{-3}$	47,5	5,5	22,1	0,3	13,4	3,3	1,4		3,2		3,3			
		$\pm 1,9$	± 1	$\pm 3,5$	$\pm 0,1$	$\pm 1,1$	$\pm 0,6$	$\pm 0,3$		$\pm 0,3$		± 1			
3,6	$3 \cdot 10^{-3}$	54,3	3,9	16,3	0,9	11,2	1,6	6,5		5,3					
		$\pm 1,3$	$\pm 0,5$	$\pm 1,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$		$\pm 0,5$					
8,8	$7,3 \cdot 10^{-3}$	52,3	6,1	11,8	0,6	11,6	1,2	7,9		1,7	2,8	1,8		0,8	1,4
		$\pm 1,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,7$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$		$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$			
13	$1,1 \cdot 10^{-2}$	51,9	8,6	29,4		7,9		2,2							
		$\pm 0,9$	$\pm 0,5$	$\pm 1,1$		$\pm 0,4$		$\pm 0,3$							

Tabelle 22: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im H_2O - CH_4 -System bei 295 K und 50 mb Gesamtdruck mit einem CH_4 -Molenbruch von 0,5 im Dosisbereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis 14 eV/Molekül

Dosis [eV/ Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül]	Radiochemische Ausbeute [%]														ΣC_5 und höhere
		CO	CH_4	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	CH_2O	$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	CH_3OH	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{cis-C}_4\text{H}_8$	$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	
0,0022	$3,7 \cdot 10^{-5}$	46,5	1,7	3,7	18	-	30,1									
		$\pm 3,9$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$	$\pm 2,8$		$\pm 3,9$									
0,011	$3,7 \cdot 10^{-5}$	44,8	1,2	4,5	16,5	0,2	32,8									
		$\pm 2,8$	$\pm 0,2$	$\pm 1,7$	$\pm 2,4$	$\pm 0,1$	$\pm 3,2$									
0,045	$3,7 \cdot 10^{-5}$	52,3	4	1,7	1,7	7	15,8	11,4	1,2	1,1	3,8					
		$\pm 1,7$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 1,4$	$\pm 2,1$	$\pm 1,9$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 1,2$					
0,09	$1 \cdot 10^{-4}$	48,6	5,1	10,7	2	9,9	9,4	14,3								
		$\pm 1,6$	$\pm 0,4$	$\pm 1,3$	$\pm 0,4$	$\pm 1,5$	$\pm 1,5$	$\pm 1,9$								
0,02	$6,7 \cdot 10^{-4}$	47,5	3,5	0,2	10,7	0,1	38									0,5
		$\pm 2,7$	$\pm 1,2$	$\pm 0,1$	$\pm 2,9$	$\pm 0,05$	$\pm 5,6$									
0,13	$4,3 \cdot 10^{-3}$	43,6	5,9	9,4	1,9	8,2	9,8	7,5					2,3	11,4		
		$\pm 2,1$	$\pm 0,9$	$\pm 1,5$	$\pm 0,4$	± 2	$\pm 2,7$	$\pm 2,1$					$\pm 0,6$	$\pm 9,4$		
0,34	$1,1 \cdot 10^{-2}$	50,7	4,5	23,1	0,9	2,7	9,6	2,5				0,7	0,3	5		
		$\pm 2,2$	± 1	$\pm 5,6$	$\pm 0,2$	$\pm 1,5$	$\pm 2,4$	$\pm 0,9$				$\pm 0,3$	$\pm 0,1$	$\pm 2,1$		
0,66	$5,5 \cdot 10^{-4}$	49	7,5	3,4	-	17	2,2	17,9				3,0				
		$\pm 3,1$	$\pm 1,5$	$\pm 1,2$		$\pm 2,2$	$\pm 0,4$	$\pm 2,7$				$\pm 0,8$				
1,32	$1,1 \cdot 10^{-3}$	50,9	6,9	4,1	-	17,3	1,6	14,2		2,4		2,6				
		$\pm 2,4$	$\pm 1,3$	$\pm 1,1$		$\pm 2,4$	$\pm 0,2$	$\pm 1,4$		$\pm 0,4$		$\pm 0,5$				
4	$3,3 \cdot 10^{-3}$	52,7	6,7	7,7	0,1	12,7	1,8	12,1		3,7		2,5				
		$\pm 2,1$	$\pm 1,7$	$\pm 2,1$	$\pm 0,05$	$\pm 2,9$	$\pm 0,3$									
6	$5 \cdot 10^{-3}$	44,2	11,9	6,8	0,4	13,8	2,2	10,8		1,8		2,3	1,3	1,6	0,9	2
		$\pm 2,3$	$\pm 1,7$	$\pm 1,2$	$\pm 0,1$	$\pm 1,9$	$\pm 0,5$	$\pm 1,8$		$\pm 0,3$		$\pm 0,6$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$
14,6	$1,2 \cdot 10^{-2}$	44,4	11,5	8,1	0,3	13,6	1,4	9,3		3,6		2,6				5,2
		$\pm 2,4$	$\pm 1,3$	$\pm 1,1$	$\pm 0,1$	$\pm 1,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,8$		$\pm 0,5$		$\pm 0,5$				$\pm 1,1$

Tabelle 23: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im H_2O - CH_4 -System bei 295 K und 100 mb Gesamtdruck mit einem CH_4 -Molenbruch von 0,75 im Dosisbereich von $2 \cdot 10^{-3}$ bis 10 eV/Molekül

Dosis [eV/ Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül]	Radiochemische Ausbeute [%]														
		CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	CH ₂ O	iC ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	n- C ₄ H ₁₀	cis- C ₄ H ₈	i- C ₅ H ₁₂	n- C ₅ H ₁₂	ΣC ₅ und höhere
0,0022	3,7·10 ⁻⁵	34,2 +3,9	0,5 +0,3	8,4	22,3 +3,3		33 +6,4			0,2 +0,1	0,4 +0,3	0,3 +0,2		0,4 +0,3		0,3 +0,2
0,011	3,7·10 ⁻⁵	33 +2,3	1,5 +0,3	6,5 +1,1	14,5 +2,9	1,4 +0,2	31,6 +5,6	0,5 +0,2	2 +0,5		2,1 +0,4	3,1 +0,6		3,8 +0,7		
0,07	7,8·10 ⁻⁵	35,6 +1,3	2,6 +0,4	8,8 +1,3	11,9 +1,5	0,2 +0,1	35,3 +3,7	0,1 +0,05	0,1 +0,05		3,2 +0,8	0,7 +0,3		1,5 +0,5		
0,045	1,5·10 ⁻³	44,7 +3,7	0,3 +0,1	4,6 +1,1	17,1 +3,6	0,6 +0,3	32,3 +3,6			0,2 +0,1		0,2 +0,1				
0,11	3,7·10 ⁻³	31,8 +3,6	6,6 +1,7	5,0 +0,9	2,5 +1,1	19 +3,6	15 +4,9	14,3 +3,2		0,4 +0,2		3,1 +1,1	0,6 +0,2		1,7 +0,6	
0,21	7·10 ⁻³	27,5 +1,1	8,3 +1,6	0,6 +0,3	1,5 +0,6	22 +1,9	13,4 +2,2	17,1 +1,9		2 +0,4		4,8 +1	0,3 +0,1	0,3 +0,1	2,2 +0,4	
0,26	8,7·10 ⁻³	30,4 +0,9	8,2 +1,4	4,1 +1	1,7 +0,5	20,5 +1,8	10 +2,3	16,5 +1,1		2 +0,3		4,1 +1,4	1 +0,2		2,5 +0,5	
0,34	2,8·10 ⁻⁴	25,3 +1,4	6,8 +1,2	0,1 +0,05	0,3 +0,1	24 +1,7	3,4 +0,7	24,1 +3,1		3,8 +0,8		7,4 +1,8		1,5 +0,3	3,3 +0,9	
1	8,3·10 ⁻⁴	30,6 +1,8	5,8 +1,7	3,2 +0,8	0,4 +0,2	22,5 +1,6	2,6 +0,6	21,6 +1,9		3 +0,6		6,3 +1,4	0,8 +0,3		3,2 +0,9	
2	1,7·10 ⁻³	40,1 +1,5	5,6 +1,6	3,8 +1,1	0,4 +0,2	18,2 +1,3	3,2 +0,7	18 +1,8		3,2 +0,8		4,3 +1,3			3,2 +1	
4,7	3,9·10 ⁻³	37,5 +2,8	6,7 +1,5	3,4 +0,6	0,5 +0,2	19,1 +1,4	2,2 +0,6	17,9 +1,7		3,4 +0,8		6 +1,7			3,3 +1,1	
8,1	6,8·10 ⁻³	38,4 +1,6	5,6 +1,4	5,8 +1,3	0,6 +0,2	16,3 +1,3	1,9 +0,4	16,2 +0,8		4,6 +1,7		5,8 +2,1			4,8 +2,2	
10,2	8,5·10 ⁻³	33,8 +2,1	7,4 +1,7	2,5 +1,1	0,6 +0,2	18,9 +1,4	2,3 +0,6	17,6 +2,1		4,3 +1,6		5,5 +2,1	0,6 +0,3		4,5 +2,1	2 +0,6

Tabelle 24: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im NH_3 - CH_4 -System bei 295 K und 1bar Gesamtdruck mit einem NH_3 -Molenbruch von 0,9 im Dosisbereich von $3 \cdot 10^{-3}$ bis 5 eV/Molekül

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül s]	Radiochemische Ausbeute [%]						Σ $\text{C}_4\text{-C}_5$
		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	CH_3NH_2	
0,003	$3 \cdot 10^{-4}$	18,5	28,8	0,1	39		13,5	
		<u>+4,6</u>	<u>+4,3</u>	<u>+0,05</u>	<u>+4,7</u>		<u>+3,9</u>	
0,012	$4 \cdot 10^{-4}$	15,5	34	0,5	30,6		19,4	
		<u>+4,3</u>	<u>+5,1</u>	<u>+0,2</u>	<u>+5,2</u>		<u>+4,6</u>	
0,036	$1,2 \cdot 10^{-3}$	24	28,5	0,2	28,8		18,5	
		<u>+4,7</u>	<u>+3,8</u>	<u>+0,1</u>	<u>+3,9</u>		<u>+3,6</u>	
0,06	$2 \cdot 10^{-3}$	17,7	21,6	6,1	31,2		26,4	
		<u>+5,1</u>	<u>+4,8</u>	<u>+1,8</u>	<u>+4,9</u>		<u>+5,1</u>	
0,1	$3,3 \cdot 10^{-3}$	50,1	7,5	20,5	11,3	0,4	9,9	0,1
		<u>+5,6</u>	<u>+2,9</u>	<u>+3,9</u>	<u>+3,1</u>	<u>+2,1</u>	<u>+3</u>	<u>+0,05</u>
0,13	$4,3 \cdot 10^{-3}$	60,7	3,2	22,7	4,3	0,5	8,2	0,4
		<u>+4,2</u>	<u>+1,4</u>	<u>+3,7</u>	<u>+1,7</u>	<u>+0,2</u>	<u>+2,8</u>	<u>+0,2</u>
0,25	$8,3 \cdot 10^{-3}$	62,5	1,4	22	0,2	0,6	7,7	5,6
		<u>+3,3</u>	<u>+0,3</u>	<u>+2,1</u>	<u>+0,1</u>	<u>+0,2</u>	<u>+2,7</u>	<u>+3,1</u>
1	$8,3 \cdot 10^{-4}$	72,9	0,4	24,2	0,1	1,4	1	
		<u>+2,9</u>	<u>+0,1</u>	<u>+2,9</u>	<u>+0,05</u>	<u>+0,4</u>	<u>+0,4</u>	
1,6	$1,3 \cdot 10^{-3}$	74,8	0,1	22,7	0,1	1	1,3	
		<u>+2,6</u>	<u>+0,05</u>	<u>+3</u>	<u>+0,05</u>	<u>+0,3</u>	<u>+0,5</u>	
2,5	$2 \cdot 10^{-3}$	68,8	0,1	26,2	0,03	3,3	0,5	1,1
		<u>+2,5</u>	<u>+0,05</u>	<u>+2,7</u>	<u>+0,01</u>	<u>+1,1</u>	<u>+0,2</u>	<u>+0,6</u>
3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	78,1	0,1	20,2	0,1	1,2	0,3	0,2
		<u>+3,1</u>	<u>+0,05</u>	<u>+2,8</u>	<u>+0,05</u>	<u>+0,4</u>	<u>+0,1</u>	<u>+0,1</u>
5,1	$4,3 \cdot 10^{-3}$	78	0,02	19,6	0,04	1,7	0,2	0,6
		<u>+2,8</u>	<u>+0,01</u>	<u>+2,2</u>	<u>+0,02</u>	<u>+0,5</u>	<u>+0,1</u>	<u>+0,3</u>

**Tabelle 25: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im NH_3 -
 CH_4 -System bei 295 K und 1bar Gesamtdruck mit einem
 NH_3 -Molenbruch von 0,75 im Dosisbereich von $4 \cdot 10^{-3}$
bis 16 eV/Molekül**

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül·s]	Radiochemische Ausbeute [%]											
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	CH ₃ NH ₂	i- C ₄ H ₁₀	n- C ₄ H ₁₀	neo- C ₅ H ₁₂	i- C ₅ H ₁₂	n- C ₅ H ₁₂	Σ höhere
0,004	4·10 ⁻⁴	4,7	41,8	1,5	50		2						
		+3,5	+7,1	+0,6	+8,2		+0,7						
0,0066	4·10 ⁻⁴	18,2	28,8	4,5	43,7		4,9						
		+4,1	+5,6	+1,8	+7,2		+1,5						
0,008	4·10 ⁻⁴	18,7	29,8	1,5	46,2	0,8	3						
		+4,3	+5,4	+0,4	+6,6	+0,3	+0,9						
0,012	4·10 ⁻⁴	19	28	1,8	46,8		4,4						
		+3,8	+4,6	+0,5	+5,3		+1,7						
0,026	8,7·10 ⁻⁴	17,5	33,8	3,2	32,1				13,4				
		+2,7	+3,3	+1	+3,6				+2,9				
0,07	2,3·10 ⁻³	34,3	1	44,2	3,1	3,9			7	3	3		3,5
		+2,9	+0,3	+3,1	+0,6	+1,2			+1,6	+0,8	+0,6		+1,1
0,14	4,7·10 ⁻³	38,2	0,8	44,3	2,6	4			3,4	1,6	5,1		
		+2	+0,3	+2,9	+0,6	+1,6			+0,7	+0,4	+1,9		
0,51	1,4·10 ⁻²	39,1	0,7	41	1,3	5,8			2,8	0,8	8,5		
		+1,6	+0,3	+3	+0,4	+1,8			+0,6	+0,3	+2,1		
0,5	4,2·10 ⁻³	40,4	0,1	50,8		5,7	1,9		1,1				
		+1,4	+0,05	+3,1		+2,7	+0,8		+0,5				
1,5	1,3·10 ⁻³	39,7	0,2	47,4	0,8	9,8		0,4	1,6				
		+1,2	+0,1	+2,6	+0,3	+3,1		+0,2	+0,3				
0,9	2,4·10 ⁻³	39	0,1	43,8		9,8		0,2	1,3				5,9
		+1,6	+0,05	+3,3		+2,8		+0,1	+0,4				+1,8
5,8	4,8·10 ⁻³	40,8	0,1	42,7	0,2	9,1		0,4	1,2	0,2	0,2	0,1	5
		+2,1	+0,05	+0,5	+0,1	+1,6		+0,2	+0,2	+0,1	+0,1	+0,05	+1
16,6	1,4·10 ⁻²	48,4	0,1	31,9	0,1	7,5		1	1,2	1	0,6	0,1	8,1
		+1,7	+0,05	+1,4	+0,05	+1,8		+0,3	+0,4	+0,3	+0,3	+0,05	+2,7

**Tabelle 26: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im NH_3 -
 CH_4 -System bei 295 K und 1bar Gesamtdruck mit einem
 NH_3 -Molenbruch von 0,5 im Dosisbereich von $6 \cdot 10^{-3}$
bis 16 eV/Molekül**

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül·s]	Radiochemische Ausbeute [%]										Σ höhere
		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	i- C_4H_{10}	n- C_4H_{10}	neo- C_5H_{12}	i- C_5H_{12}	n- C_5H_{12}	
0,0066	$3,3 \cdot 10^{-4}$	11,2	12,3	38,3	31,1	6,1	0,1	0,6		0,1	0,2	
		$\pm 3,7$	$\pm 2,1$	$\pm 5,9$	$\pm 6,3$	$\pm 1,6$	$\pm 0,05$	$\pm 0,2$		$\pm 0,05$	$\pm 0,1$	
0,01	$3,3 \cdot 10^{-4}$	15,2	8,8	45,2	24,9	4,8	0,2	0,4		0,2	0,3	
		$\pm 4,5$	± 2	$\pm 4,6$	$\pm 5,2$	$\pm 3,5$	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$		$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	
0,018	$6 \cdot 10^{-4}$	19,3	3,7	54,6	9,7	7,8		2,5			2,4	
		$\pm 2,8$	$\pm 1,1$	$\pm 3,5$	$\pm 3,8$	$\pm 3,1$		± 1			$\pm 1,2$	
0,04	$1,3 \cdot 10^{-3}$	18,5	3,5	50,3	8	15	1,1	1,3			2,3	
		$\pm 2,2$	$\pm 1,3$	$\pm 3,7$	$\pm 2,4$	$\pm 3,1$	$\pm 0,5$	$\pm 0,6$			$\pm 0,9$	
0,11	$3,7 \cdot 10^{-3}$	15	2,6	50,3	4,9	13,1	0,4	2,3	4,1	1,5	1,3	4,5
		$\pm 2,7$	$\pm 0,8$	$\pm 2,6$	$\pm 1,7$	± 3	$\pm 0,2$	$\pm 0,6$	$\pm 1,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 1,8$
0,18	$6 \cdot 10^{-3}$	16,6	3,1	48,4	9,4	13,6	0,7	2,3	1,4			4,5
		$\pm 1,5$	$\pm 1,2$	$\pm 2,3$	$\pm 2,1$	$\pm 3,1$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$	$\pm 0,3$			$\pm 1,2$
0,4	$3,3 \cdot 10^{-4}$	14	2,1	46,1	2,4	21,6	2,3	4,5	0,7	1,6	2,4	2,3
		$\pm 1,6$	$\pm 0,5$	$\pm 3,3$	$\pm 0,4$	$\pm 1,9$	$\pm 0,4$	$\pm 1,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$	$\pm 0,7$	$\pm 0,8$
0,72	$6,1 \cdot 10^{-4}$	10,5	0,8	44,6	2,7	26,8	2,9	6	0,8	2,1	2,8	
		$\pm 1,9$	$\pm 0,3$	± 3	$\pm 0,6$	$\pm 1,8$	$\pm 0,4$	$\pm 1,6$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$	$\pm 0,6$	
1,6	$1,3 \cdot 10^{-3}$	14,4	0,6	46,8	1,4	24,1	2,1	4,5	0,6	1,3		4,2
		$\pm 2,2$	$\pm 0,2$	$\pm 2,4$	$\pm 0,3$	$\pm 2,1$	$\pm 0,4$	$\pm 0,9$	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$		$\pm 1,2$
4,4	$3,3 \cdot 10^{-3}$	17,8	0,4	44,4	1,1	23,3	2,3	4,4	0,9	1,4	0,3	3,7
		± 2	$\pm 0,1$	$\pm 2,3$	$\pm 0,3$	$\pm 1,8$	$\pm 0,4$	$\pm 0,7$	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$	$\pm 0,1$	$\pm 0,8$
8,8	$7,3 \cdot 10^{-3}$	22,6	0,4	43,7	1,1	19,5	2,6	4,1	1,7	1,9	0,4	2
		$\pm 2,1$	$\pm 0,1$	$\pm 2,1$	$\pm 0,3$	$\pm 2,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,6$	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$	$\pm 0,1$	$\pm 0,5$
16,8	$1,4 \cdot 10^{-2}$	30,2	0,3	37,1	0,6	15,4	2,9	3,6	2,2	2,4	0,7	4,6
		$\pm 2,9$	$\pm 0,1$	$\pm 2,6$	$\pm 0,2$	$\pm 2,5$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,9$

**Tabelle 27: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im NH_3 -
 CH_4 -System bei 295 K und 1bar Gesamtdruck mit einem
 NH_3 -Molenbruch von 0,25 im Dosisbereich von $6 \cdot 10^{-3}$
bis 8 eV/Molekül**

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül·s]	Radiochemische Ausbeute [%]												Σ höhere
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	CH ₃ NH ₂	1- C ₄ H ₁₀	cis- C ₄ H ₁₀	n- C ₄ H ₁₀	neo- C ₅ H ₁₂	i- C ₅ H ₁₂	n- C ₅ H ₁₂	
0,006	3·10 ⁻⁴	17,8	12,1	38,1	21,6	6,6				2,8				
		<u>+6,7</u>	<u>+2,8</u>	<u>+3,1</u>	<u>+3,2</u>	<u>+2,9</u>				<u>+1,5</u>				
0,01	3,3·10 ⁻⁴	9,2	7,8	37,4	21,8	14,8				2,6	3,6		2,8	
		<u>+5,9</u>	<u>+1,9</u>	<u>+3,2</u>	<u>+3,6</u>	<u>+3,6</u>				<u>+1,3</u>	<u>+1,9</u>		<u>+1,6</u>	
0,02	6,7·10 ⁻⁴	16,5	7,5	41,7	12,1	12,4		3,1		0,8	5,9			
		<u>+3</u>	<u>+1,6</u>	<u>+3,7</u>	<u>+3,4</u>	<u>+2,6</u>		<u>+0,7</u>		<u>+0,3</u>	<u>+2,4</u>			
0,05	1,7·10 ⁻³	5,5	10,5	40,4	12,4	16,6		5,2	0,9		8,5			
		<u>+2,6</u>	<u>+2,2</u>	<u>+3</u>	<u>+2,8</u>	<u>+2,7</u>		<u>+1,7</u>	<u>+0,3</u>		<u>+2</u>			
0,1	3,3·10 ⁻³	21,7	2,3	37,9	6,9	18,1		2,8	1,4	4,1		3	1,3	
		<u>+3,8</u>	<u>+1</u>	<u>+2,6</u>	<u>+1,8</u>	<u>+2,3</u>		<u>+0,7</u>	<u>+0,4</u>	<u>+1</u>		<u>+1</u>	<u>+0,6</u>	
0,4	3,3·10 ⁻⁴	10,1	1,2	42,5	3,2	27,1		4			1,3		2,6	8
		<u>+3,2</u>	<u>+0,6</u>	<u>+3,9</u>	<u>+0,9</u>	<u>+2,5</u>		<u>+0,9</u>			<u>+0,4</u>		<u>+0,6</u>	<u>+2,2</u>
0,8	6,7·10 ⁻⁴	8,3	1	39,6	2,7	30,6		3,9		8,2	0,9		2,5	2,3
		<u>+2,7</u>	<u>+0,4</u>	<u>+4,1</u>	<u>+0,8</u>	<u>+2,2</u>		<u>+0,8</u>		<u>+1,9</u>	<u>+0,3</u>		<u>+0,6</u>	<u>+0,6</u>
2	1,7·10 ⁻³	11,3	0,7	39,7	1,5	25,2		4,7		6,1	2		3,7	5,1
		<u>+2,5</u>	<u>+0,3</u>	<u>+1,4</u>	<u>+0,4</u>	<u>+1,7</u>		<u>+0,9</u>		<u>+1,4</u>	<u>+0,4</u>		<u>+0,8</u>	<u>+1,3</u>
4	3,3·10 ⁻³	9,4	0,5	30,6	1,2	29,1	0,5	5,6		10,4			3,2	9,5
		<u>+2,4</u>	<u>+0,2</u>	<u>+1,3</u>	<u>+0,3</u>	<u>+1,1</u>	<u>+0,4</u>	<u>+0,8</u>		<u>+2,2</u>			<u>+0,6</u>	<u>+2,3</u>
8	6,7·10 ⁻³	15,7	0,6	38,6	1,3	21,5		4,4		5,3	2,4		3,8	6,4
		<u>+1,7</u>	<u>+0,2</u>	<u>+1,4</u>	<u>+0,2</u>	<u>+1,2</u>		<u>+0,3</u>		<u>+0,4</u>	<u>+0,3</u>		<u>+0,2</u>	<u>+1,8</u>

**Tabelle 28: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im NH_3 -
 CH_4 -System bei 295 K und 1bar Gesamtdruck mit einem
 NH_3 -Molenbruch von 0,1 im Dosisbereich von $7 \cdot 10^{-3}$
bis 8 eV/Molekül**

Dosis [eV/Mole- kül]	Dosis- leistung [eV/Mole- kül·s]	Radiochemische Ausbeute [%]												
		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	C_3H_8	CH_3NH_2	i- C_4H_{10}	cis- C_4H_8	n- C_4H_{10}	neo- C_5H_{12}	i- C_5H_{12}	n- C_5H_{12}	Σ höhere
0,007	$3,5 \cdot 10^{-4}$	9	8,1	31,3	21,5	11,3	2,7				1,8	10,3		4
		$\pm 3,1$	$\pm 2,9$	$\pm 3,1$	$\pm 2,9$	$\pm 2,7$	$\pm 1,4$				$\pm 0,9$	$\pm 3,9$		$\pm 1,9$
0,011	$3,5 \cdot 10^{-4}$	14,8	7	32,3	17,6	15,8	1	1,4		4,8	0,9	2,1	1,8	0,5
		$\pm 3,7$	$\pm 2,8$	$\pm 2,6$	$\pm 2,8$	± 3	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$		± 2	$\pm 0,5$	$\pm 0,9$	$\pm 0,8$	$\pm 0,2$
0,018	$6 \cdot 10^{-4}$	8,2	5,5	38,5	13,7	16,3		0,2		3,8		1,4		4,3
		$\pm 2,8$	$\pm 1,7$	$\pm 3,3$	$\pm 2,3$	$\pm 2,9$		$\pm 0,1$		$\pm 1,9$		$\pm 0,6$		$\pm 1,8$
0,03	$1 \cdot 10^{-3}$	9,8	3,5	40	9,5	19,8		1,5		6,3		1,8	1,1	6,7
		$\pm 2,9$	$\pm 1,4$	± 3	$\pm 1,7$	$\pm 1,8$		$\pm 0,4$		± 3		$\pm 0,7$	$\pm 0,4$	$\pm 2,3$
0,056	$1,9 \cdot 10^{-3}$	6,6	3,3	39,5	7,7	24,8		3,7		8,8		2,9		3,7
		$\pm 1,9$	$\pm 1,1$	$\pm 3,4$	$\pm 1,9$	$\pm 1,7$		± 1		$\pm 2,2$		$\pm 0,9$		$\pm 1,6$
0,11	$3,3 \cdot 10^{-3}$	7,5	3,2	34,7	9,3	23,3		2,7	1,4	8,1		3,5	4,3	2
		$\pm 2,1$	$\pm 1,2$	$\pm 1,4$	$\pm 2,4$	$\pm 1,5$		$\pm 0,7$	$\pm 0,5$	$\pm 1,9$		$\pm 1,1$	$\pm 1,3$	$\pm 0,8$
0,2	$6,6 \cdot 10^{-3}$	7,9	2,3	39,8	5,6	26,9		3,8		8,4	1		3,2	1,1
		± 2	$\pm 0,8$	$\pm 2,4$	$\pm 1,6$	$\pm 1,8$		± 1		$\pm 1,7$	$\pm 0,3$		$\pm 0,8$	$\pm 0,4$
0,44	$3,5 \cdot 10^{-4}$	5,8	1,1	35,9	2,7	32,2		4,4		10	0,9	4,2	0,3	2,5
		± 2	$\pm 0,4$	$\pm 1,3$	$\pm 1,1$	± 2		$\pm 1,1$		$\pm 1,6$	$\pm 0,3$	$\pm 1,2$	$\pm 0,1$	$\pm 0,5$
0,72	$6 \cdot 10^{-4}$	5,3	1,1	35,5	1,5	32,4		4,5		11	1,5	4,4	0,4	2,4
		$\pm 1,4$	$\pm 0,4$	$\pm 1,5$	$\pm 0,6$	$\pm 1,9$		$\pm 0,9$		$\pm 1,6$	$\pm 0,5$	± 1	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$
1,2	$1 \cdot 10^{-3}$	6,9	0,7	34,6	2	30,7		4,9		10,5	1,5	4,6	0,6	3
		$\pm 1,7$	$\pm 0,2$	$\pm 1,4$	$\pm 0,4$	$\pm 1,7$		$\pm 0,6$		$\pm 1,8$	$\pm 0,4$	$\pm 1,1$	$\pm 0,2$	$\pm 0,7$
2,24	$1,9 \cdot 10^{-3}$	9,3	0,5	36,4	1,5	28,7		5,3		7,8	1,7	4,9		3,9
		$\pm 1,6$	$\pm 0,2$	$\pm 0,8$	$\pm 0,3$	$\pm 1,5$		$\pm 0,7$		$\pm 1,7$	$\pm 0,5$	$\pm 0,9$		$\pm 0,8$
4,4	$3,3 \cdot 10^{-3}$	8,4	0,7	33	1,7	27,2	0,4	5		9,5	2,1	1	5,3	5,7
		$\pm 1,8$	$\pm 0,2$	$\pm 1,3$	$\pm 0,3$	$\pm 1,1$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$		$\pm 1,9$	$\pm 0,5$	$\pm 0,3$	$\pm 1,7$	$\pm 1,1$
8,4	$6,6 \cdot 10^{-3}$	14,1	0,8	31,6	1,7	24	0,5	5,5		8,7	2,3		6,1	4,7
		$\pm 1,8$	$\pm 0,2$	$\pm 1,4$	$\pm 0,3$	$\pm 1,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,6$		$\pm 1,6$	$\pm 0,5$		$\pm 1,6$	± 1

Tabelle 29: Radiochemische ^{11}C -Produktausbeute bei 77 K durch Reaktion von ^{11}C -Atomen mit H_2O nach Rückstoßimplantation aus der BN-Schicht durch die $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$ -Reaktion und nach der $^{16}\text{O}(\text{p}, \alpha\text{pn})^{11}\text{C}$ -Reaktion

Dosis [eV Mole- kül ⁻¹]	Dosisleistung [eV Molekül ⁻¹ ·s ⁻¹]	Radiochemische Ausbeute [%]					
		CO	CH ₄	CO ₂	CH ₂ O	HCOOH	CH ₃ OH
1·10 ⁻²	1,7·10 ⁻⁵	4,9±2,1	0,5±0,2	44,3±4,1	18,1±4,2	0,3±0,1	31,9±3,7
2·10 ⁻²	3,3·10 ⁻⁵	3,6±0,5	0,4±0,2	48,4±2,5	16,1±2,7	0,3±0,1	31,2±1,9
3,9·10 ⁻²	6,5·10 ⁻⁵	6,3±0,7	0,3±0,1	41,3±2,2	18,6±1,9	0,4±0,2	32,1±2,3
5·10 ⁻²	8,3·10 ⁻⁵	3,2±0,5	0,5±0,2	43,5±3,1	15,5±2,4	0,5±0,2	36,8±3,1
0,1	1,6·10 ⁻⁴	1,2±0,4	0,5±0,2	46,4±4,2	20,1±2,6	0,2±0,1	31,6±2,2
0,2	3,3·10 ⁻⁴	1,3±0,3	0,4±0,1	47,4±5,2	16,9±3,5	0,3±0,1	33,7±0,8
0,39	3,3·10 ⁻⁴	1±0,3	0,1±0,05	50,4±2,6	17,2±0,7	0,4±0,2	30,9±1,7
0,78	6,5·10 ⁻⁴	0,5±0,2	0,1±0,05	58 ±1,9	14,6±0,8	0,3±0,1	26,5±0,9
2	1,6·10 ⁻³	0,4	0,1	54,5	17,4	0,1	27,5
3,9	3,3·10 ⁻³	0,1±0,05	-	37,6±2	17,2±2,1	0,2±0,1	44,9±3,3
0,24	2·10 ⁻⁴	2,4±0,5	0,5±0,3	75,6±2,2	9,8±6,5	1,2±0,1	10,4±3,8
0,48	4·10 ⁻⁴	4,7±1,4	0,8±0,6	62,8±9,5	6,7±0,3	0,9±0,2	20,0±8,2
0,96	8·10 ⁻⁴	2,9±0,6	0,35±0,05	66,0±2,4	7,0±1,4	1,1±0,7	22,7±5,1
2,4	2·10 ⁻³	1,8±0,05	0,5±0,2	65,6±14,5	4,3±2,0	0,7±0,5	26,1±8,9
4,8	4·10 ⁻³	1,1±0,1	1,2±0,01	32,0±7,1	8,0±2,7	0,2±0,2	57,5±9,5
24,2	2·10 ⁻²	4,5±0,5	5,0±1,0	75,1±5,2	1,7±0,05	0,7±0,1	13,2±4,4
48	4·10 ⁻²	5,1±2,2	0,3±0,2	93,6±2,2	0,1±0,1	0,05±0,03	0,2±0,1

Tabelle 30: Radiochemische Ausbeute der ^{11}C -Produkte im H_2O - NH_3 -System bei 77 K mit einem NH_3 -Molenbruch von 0,25 im Dosisbereich von $3 \cdot 10^{-3}$ bis 2 eV/Molekül

Beam [$\mu\text{A} \cdot \text{sec}$]	Dosis [eV/Mole- kül]	Radiochemische Ausbeute [%]						
		CO	CH_4	CO_2	CH_2O	CH_3OH	CH_2NOH	CH_3NH_2
0,1-30	0,0027	20,3	0,4	10,7	0	32,6	36	
		$\pm 3,9$	$\pm 0,2$	$\pm 3,6$		$\pm 4,8$	$\pm 4,9$	
0,2-30	0,0053	11	0,5	10,1	0,1	42,9	35,2	0,2
		$\pm 2,7$	$\pm 0,3$	$\pm 3,3$	$\pm 0,05$	$\pm 4,9$	$\pm 4,4$	$\pm 0,1$
1-30	0,026	6,1	0,3	7,2		40,1	46,3	
		$\pm 2,3$	$\pm 0,1$	$\pm 2,6$		$\pm 3,7$	$\pm 3,9$	
2-30	0,053	7,6	0,2	3,1		37,7	51,4	
		$\pm 2,6$	$\pm 0,1$	± 2		$\pm 3,8$	$\pm 4,1$	
0,1-1200	0,1	4,5	0,3	6,2		42,9	46,1	
		± 2	$\pm 0,1$	± 3		$\pm 4,7$	± 5	
0,2-1200	0,22	2,6	0,2	1,3		42,4	53,5	
		$\pm 1,4$	$\pm 0,1$	$\pm 0,8$		$\pm 4,1$	$\pm 4,7$	
0,5-1200	0,53	3,4	0,2	1,6		36,1	58,7	
		$\pm 1,6$	$\pm 0,1$	± 1		± 4	$\pm 4,3$	
1-1200	1,06	2,2	0,3	3		27,5	67	
		$\pm 1,1$	$\pm 0,1$	$\pm 1,3$		± 6	$\pm 6,5$	
2-1200	2,2	1,3	0,2	1		40,2	57,3	
		$\pm 0,8$	$\pm 0,2$	$\pm 0,9$		$\pm 3,1$	$\pm 3,6$	

Die Arbeit wurde am Institut für Nuklearchemie der Kernforschungsanlage Jülich von Dezember 1984 bis Oktober 1987 durchgeführt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Stöcklin für die Stellung des Themas und die hilfreichen Diskussionen sowie Herrn Dr. K. Rössler für die Betreuung während der Arbeit.

Herrn E. Imhäuser danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente. Weiterhin danke ich den Betriebsgruppen des Jülicher Kompaktzyklotrons und des JULIC für die Durchführungen der Bestrahlungen.

