

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

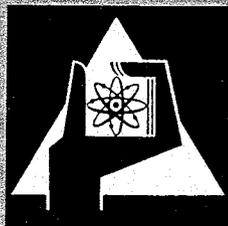
Januar 1967

KFK 513

Institut für Strahlenbiologie

Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen an
 α - und γ -bestrahltem Thymin, Uracil und Adenin

E. Pietsch



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt.

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.

Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Januar 1967

KFK 513

Institut für Strahlenbiologie

Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen
an α - und γ -bestrahltem Thymin, Uracil und Adenin

E. Pietsch

Freigabe zum

~~Druck:~~

Binden:

30.1.67

Datum

Stübgen

Unterschrift

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
I. Theoretischer Teil	
A. Einiges zur Theorie der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie	
1. Hamiltonoperator	4
2. Resonanz	5
3. Hyperfeinstruktur	6
4. Hyperfeinstruktur bei organischen Verbindungen	6
5. Mikrowellensättigung	7
6. Bestimmung der Spinkonzentration	8
7. Spektrometer	10
B. Dosis-Effekt-Beziehung	
1. Funktion	11
2. Kinetische Interpretation	12
3. G-Wert	13
C. Einiges zur Natur der Strahlung	
1. ^{60}Co - γ -Strahlung	13
2. ^{210}Po - α -Strahlung	14
II. Experimenteller Teil	15
A. Präparieren der Substanzen	16
B. Bestrahlung und Dosisbestimmung	
1. α -Teilchen	
a) α -Teilchen-Quelle	17
b) Bestrahlungsapparatur	17
c) Ionisationskammer	20
2. γ -Strahlung	21

	Seite
C. ESR-Messungen	
1. Spektrometer	21
2. Mikrowellensättigung	22
3. Standard	23
4. Momentenbestimmung	23
5. Berechnung der Spinkonzentration	24
D. Ausheizen	24
E. Fehlerabschätzung	25
III. Ergebnisse	
A. Adenin	26
B. Uracil	27
C. Thymin	27
IV. Deutung und Diskussion	
A. Thymin	30
B. Dosis-Effekt-Beziehung	33
C. G-Werte	37
Zusammenfassung	38
Literaturverzeichnis	41
Abbildungen	

Einleitung

Thymin, Uracil und Adenin (Abb. 1a) sind basische Substanzen, die als Bestandteile der Nukleinsäure schon lange bekannt sind. Sie sind - wie auch die Basen Cytosin, Guanin und einige andere, in der Natur seltener gefundene - in der Desoxyribonukleinsäure (DNS) mit dem Zucker Desoxyribose, in der Ribonukleinsäure (RNS) mit dem Zucker Ribose verbunden; die Zucker ihrerseits sind durch Phosphorsäure miteinander verkettet. Abb. 1c zeigt ein Stück einer Einstrang-DNS. Die DNS tritt aber in der Natur meist nicht einsträngig auf, sondern als gewendelter Doppelstrang, in dem Thymin und Adenin einerseits und Cytosin und Guanin andererseits durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind. (Beispiel Adenin-Thymin in Abb. 1b). In der Reihenfolge der Basenpaare ist die genetische Information enthalten. Uracil tritt in einigen natürlichen Nukleinsäuren, hauptsächlich in der RNS, anstelle des Thymins auf. (Vergl. Bresch 1964).

Die mutierenden Wirkungen ionisierender Strahlen in biologischem Material kommen überwiegend durch unmittelbar an der Nukleinsäure induzierte Veränderungen zustande. Wie Zimmer, Ehrenberg und Ehrenberg schon 1957 mit den Untersuchungsmethoden der Elektronen-Spin-Resonanz zeigen konnten, treten nicht nur bei der Bestrahlung von Biochemikalien sondern auch ganzer biologischer Objekte freie Radikale auf. Vielfältige Experimente sowohl an Proteinen, Nukleinsäuren und an ihren Bestandteilen als auch an biologischen Objekten wie Samen und Bakteriophagen (vergl. Zimmer, Köhnlein, Hotz und Müller 1963, Müller 1964a, Zimmer und Müller 1965, Müller 1967) haben seither immer mehr die Annahme unterstützt, daß freie Radikale ein wichtiges und z.T. erstaunlich langlebiges Zwischenprodukt bei der Strahlenschädigung biologischen Materials sind, so daß man von ESR-Untersuchungen in zunehmendem Maß Aufschluß über die mit der Radikalbildung verbundenen biologisch wichtigen Prozesse erwarten darf. Dabei stehen ebenso qualitative Vergleiche und Deutung von Spektren wie quantitative Messungen in der Diskussion um die interessierenden Probleme. Durch die Zuordnung eines Spektrums zu einer molekularen Struktur lokalisiert man die Stelle, an der sich zur Zeit der Untersuchung eine chemische Veränderung manifestiert. Dies wird allerdings nicht immer auch der Ort des Primärereignisses sein. Aber in Zusammen-

hang mit den quantitativen Messungen wie Bestimmung der Ausbeute, (Effekt pro absorbierte Energie) oder Bestimmung des funktionalen Zusammenhangs zwischen der Strahlendosis und der Zahl der gebildeten Radikale (Dosis-Effekt-Beziehung) kann man versuchen, Einsicht in diejenigen durch die Primärereignisse ausgelösten Reaktionen zu erhalten, die innerhalb von Zeiten ablaufen, welche groß sind gegenüber der Zeitdauer der Messung. Die eindeutige Zuordnung von Spektren zu bestimmten molekularen Konfigurationen ist bis jetzt nur selten gelungen, denn Untersuchungen dieser Art müssen sich hauptsächlich auf solche Substanzen beschränken, bei denen die Herstellung von Einkristallen möglich ist. Aber auch bei den quantitativen Messungen ergeben die Resultate verschiedener Autoren in vielen Fällen keine befriedigende Übereinstimmung.

Besondere Beachtung haben in der letzten Zeit Messungen an Thymin und seinen Verbindungen gefunden, da man ähnliche Spektren, wie sie nach Bestrahlung von Thymin auftreten, auch häufig nach Bestrahlung von Desoxyribonukleinsäure beobachtet. Ein besonders charakteristisches Oktett-Spektrum wurde an Thymidin-Einkristallen[†]) untersucht und konnte dem Dihydrothymyl-Radikal zugeordnet werden, bei dem sich das ungepaarte Elektron in der 5-Position befindet. Dieses Radikal entsteht in besonders großem Ausmaß bei der Bestrahlung des Thymidin durch Anlagerung eines Wasserstoff-Radikals in der 6-Position an den Thymin-Ring und wird daher auch als Hydrothymin-Radikal bezeichnet. (Pruden, Snipes und Gordy 1965, Herak und Gordy 1965, Heller und Cole 1965). Nach Bestrahlung von DNS findet man jedoch nicht ausschließlich das Oktettspektrum des Dihydrothymyl-Radikals, sondern auch andere Strukturen für sich allein oder mit dem Oktettspektrum vermischt. Die Form der Spektren hängt von einer Reihe von Parametern ab, etwa dem Feuchtigkeitsgehalt und der Herkunft der Präparate, der Temperatur bei der Bestrahlung etc. (Ehrenberg, Ehrenberg und Löfroth 1963; Müller 1963; Salovey, Shulman und Walsh 1963; Lacroix und Williams-Dorlet 1964; Pershan, Shulman, Wyluda und Eisinger 1964; Gordy, Pruden und Snipes 1965; Duchesne und Van de Verst 1965; Krsmanović-Simić, Van de Vorst und Richir 1966; Van de Vorst und Krsmanović-Simić 1966).

[†]) Thymidin ist die Verbindung von Thymin und Desoxyribose entsprechend Abb. 1b links. Die Herstellung von Thymin-Einkristallen ist sehr schwierig und noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen gelangt.

Auch beim Thymin selbst sind außer dem Oktettspektrum noch andere, schmalere Spektren vorhanden. Ormerod (1965) z.B. findet bei seinen Untersuchungen, daß sowohl bei tiefer Temperatur (77°K) als auch bei Erwärmung auf Zimmertemperatur nur 30% der gemessenen Spins zur Erzeugung des Oktettspektrums beitragen. Dies alles zeigt, daß trotz der Auffindung des Dihydrothymyl-Radikals noch eine Reihe von Fragen offen bleiben, so daß noch weitere Messungen notwendig sind. Dies gilt auch für die quantitativen Ergebnisse, die vor allem beim Thymin Diskrepanzen aufweisen. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu diesem Problembereich liefern.

Eine interessante Variation in der Wahl der Untersuchungsbedingungen ist die Benutzung von Strahlung mit unterschiedlicher Ionisierungsdichte, also etwa γ -Strahlung und niederenergetische α -Teilchen-Strahlung. Infolge eines verschiedenen "linear energy transfer" (LET) kann sich die Anwendung solcher unterschiedlicher Strahlenarten sowohl auf die Art der gebildeten Radikale als auch auf die Radikalausbeute auswirken. (Müller, Schambra und Pietsch 1964, Henriksen 1966). Da α -Teilchen-Bestrahlungen an Uracil, Thymin und Adenin bisher nicht vorgenommen worden sind, war für diese Arbeit auch die Ausnutzung von LET-Effekten als Quelle zusätzlicher Informationen vorgesehen. Die Experimente mit α -Teilchen-Strahlung konnten jedoch nicht in vollem Umfang durchgeführt werden, da nur eine beschränkte Anzahl der verwendeten hochaktiven Präparate zur Verfügung stand.

I. Theoretischer Teil

A. Einiges zur Theorie der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie.

Als Spektroskopie wird allgemein eine Gruppe von Untersuchungsmethoden bezeichnet, die sich alle mit der Beobachtung von Absorption und/oder Emission elektromagnetischer Strahlung infolge von Übergängen zwischen zwei oder mehr Energieniveaux befassen. Bei der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie betrachtet man speziell Übergänge zwischen Elektronenspinzuständen an paramagnetischen Substanzen im Magnetfeld. Paramagnetisch sind solche Substanzen, deren Moleküle (Atome) einen Gesamtdrehimpuls und damit verbunden ein permanentes magnetisches Moment aufweisen. In der hier vorliegenden Arbeit wird ESR nur an solchen Atomen, Molekülen oder Bruchstücken von Molekülen betrachtet, bei denen der auftretende Drehimpuls durch den Spin eines ungepaarten Elektrons hervorgerufen wird, das sich in erster Näherung wie ein freies Elektron verhält.

Die theoretischen Zusammenhänge sollen hier nur kurz skizziert werden. Eine ausführliche Bahndlung der theoretischen Probleme geben z.B. Slichter (1964), Low (1960), Pake (1962); ausführliche Darstellungen unter größerer Berücksichtigung meßtechnischer Einzelheiten und biologischer Anwendungsmöglichkeiten findet man bei Ingram (1955, 1958), Gordy, Smith und Trabarulo (1953), NMR/EPR Varian (1960) und Schoffa (1964); kürzere Darstellungen bei Müller und Zimmer (1959) und Zimmer (1961).

1. Hamiltonoperator. Die Wechselwirkungsenergie für ein freies Elektron mit einem äußeren Magnetfeld und benachbarten Nukleonen ergeben sich als Eigenwerte eines Hamiltonoperators:

$$(1) \quad \hat{\mathcal{H}} = g \cdot \beta \cdot H \cdot \hat{S} + A \cdot \hat{I} \cdot \hat{S} \\ = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1$$

- g = Landé-Faktor
- β = Bohrsches Magneton
- H = Magnetfeldstärke
- \hat{S} = Elektronenspinoperator
- \hat{I} = Kernspinoperator

Der Hamiltonoperator setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: $\hat{\mathcal{H}}_0$ korrespondiert mit dem klassischen Ausdruck für die Energie E eines magnetischen Dipols μ in einem Magnetfeld der Stärke H : $E = \mu \cdot H$. Der Term $\hat{\mathcal{H}}_1$ beschreibt die Wechselwirkung des Elektronenspins mit einem Kernspin. Er setzt sich zusammen aus einem Ausdruck, der einer klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung entspricht ($\hat{\mathcal{H}}_{1D}$) und einem rein quantenmechanischen Anteil (Fermi-Kontakt-Term $\hat{\mathcal{H}}_{1F}$):

$$(2) \quad \hat{\mathcal{H}}_1 = g \cdot g_N \cdot \beta \cdot \beta_N \cdot \left\{ \frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} - \frac{3(\hat{S} \cdot \mathbf{r})(\hat{I} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{8\pi}{3} |\Psi(0)|^2 \hat{S} \hat{I} \right\}$$

$$= \hat{\mathcal{H}}_{1D} + \hat{\mathcal{H}}_{1F}$$

Darin bedeutet g_N den Kern g-Faktor und β_N das Kernmagneton; $|\Psi(0)|^2$ ist die Elektronendichte am Ort des Kerns; \mathbf{r} ist der Radiusvektor zwischen Kern und Elektron, $|\mathbf{r}| = r$; $\hat{\mathcal{H}}_{1D}$ ist abhängig von dem Winkel zwischen Magnetfeldrichtung und der Verbindungsachse Elektron-Kern, ist also anisotrop. $\hat{\mathcal{H}}_{1F}$ hängt ab von der Größe der Wahrscheinlichkeit, das Elektron am Kernort zu treffen, ist also nur für s-Zustände bzw. für Zustände mit s-Anteilen von Null verschieden und ist isotrop. Der anisotrope Anteil $\hat{\mathcal{H}}_{1D}$ spielt eine große Rolle bei der Untersuchung von Einkristallen, während in Flüssigkeiten hauptsächlich der isotrope Term $\hat{\mathcal{H}}_{1F}$ in Erscheinung tritt. In Flüssigkeiten mittelt sich der anisotrope Anteil heraus. In feinkristallinen Pulvern dagegen macht sich der anisotrope Anteil fast immer durch eine Verbreiterung der isotropen Linien bemerkbar, die recht erheblich sein kann.

2. Resonanz. Wenn das Elektron nicht in Wechselwirkung steht mit einem Kernspin, so ist nur der Anteil $\hat{\mathcal{H}}_0$ des Hamiltonoperators wirksam. Es ergeben sich zwei Spinzustände, die sich um den Energiebetrag

$$(3) \quad \Delta E = g \cdot \beta \cdot H$$

unterscheiden, so daß elektromagnetische Strahlung absorbiert werden kann, sobald $h\nu = g\beta H$ (Resonanzbedingung). Der Landé-Faktor g beträgt für ein freies Elektron 2,0023. Bei Anwendung eines Magnetfeldes von ca. 3600 Oe ergibt sich eine Frequenz von 10^4 MHz, entsprechend einer Wellenlänge von 3 cm für die

absorbierte elektromagnetische Strahlung (Mikrowellenbereich).

3. Hyperfeinstruktur. Zieht man auch die Wechselwirkung des Elektrons mit einem Kern in Betracht und nimmt man an, daß H in z -Richtung liegt, so daß die Spinkomponenten in dieser Richtung gequantelt sind, so erhält man in erster Näherung:

$$(4) \quad \begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= g\beta H \cdot \hat{S}_z + A \hat{I}_z \cdot \hat{S}_z \\ E &= g\beta H m + AM m \\ &= g\beta m \cdot \left(H + \frac{AM}{g\beta} \right) \end{aligned}$$

S_z, I_z = Spinkomponenten in z -Richtung

M = Magnetische Quantenzahl des Kernspins

$$M = -I, -I+1, \dots, I.$$

m = magnetische Quantenzahl des Elektronspins. Für den hier betrachteten Fall eines einzelnen, ungepaarten Elektrons ohne Bahndrehimpuls ist $m = \pm 1/2$.

Man sieht, daß die Wechselwirkung mit dem Kernspin ein zusätzliches Magnetfeld $\Delta H = A \cdot M / g\beta$ bewirkt, das vom Kern am Ort des Elektrons erzeugt wird. Dies hat zur Folge, daß an Stelle von ursprünglich zwei nunmehr $2 \cdot (2I+1)$ Energieniveaux auftreten, zwischen denen nach den Auswahlregeln $\Delta m = \pm 1$ und $\Delta M = 0$ Übergänge stattfinden können. Wenn z.B. das Nukleon einen Kernspin $1/2$ besitzt, so tritt die Resonanzabsorption $\Delta E = h\nu = g\beta H \pm A/2$ für zwei verschiedene Magnetfeldstärken auf, von denen die eine um $\Delta H = A/2g\beta$ unterhalb, die andere um den gleichen Betrag oberhalb der ursprünglichen Resonanzstelle liegt. (Vergl. Abb. 2a). A ist die Kopplungskonstante der Hyperfeinstruktur, in Oersted gemessen als $a = A/g\beta$. A und g sind hier als Konstanten betrachtet worden, was sie jedoch nur sind, wenn der Einfluß von Kristallfeldern, Bahnzustände und die anisotrope Wechselwirkung vernachlässigt werden können.

4. Hyperfeinstruktur bei organischen Verbindungen. Bei Untersuchungen organischer Verbindungen, die ein ungepaartes Elektron tragen (Radikale), lassen sich in erstaunlichem Umfang Hyperfeinstrukturen beobachten, die vielfach durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit Protonen zustande kommen. Man unterscheidet zwischen " π -" und " σ -Protonen". (Heller und McConnell 1960). σ -Protonen sind solche, die unmittelbar an das

ungesättigte Kohlenstoffatom gebunden sind und in der Knotenebene der π -Elektron-Spinverteilung liegen. π -Protonen sind an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden, sie stehen in einem Winkel θ zur Achse der π -Elektron-Spinverteilung. Das ungepaarte Elektron befindet sich größtenteils in einem π -Zustand. Die Hyperfeinstruktur, die vom σ -Proton herrührt, kommt durch Konfigurationswechselwirkung zustande. Die Theorie (McConnell, Chesnut 1958; McLaclan, Dearman, Lefebvre 1960) liefert für σ -Protonen einen durch Experimente gut gesicherten Zusammenhang zwischen der Hyperfeinstruktur Kopplungskonstanten a_σ und der π -Elektron-Spindichte ρ am Ort des unmittelbar angrenzenden Kohlenstoffatoms:

$$(5) \quad a_\sigma = - Q \cdot \rho$$

Dabei ist Q eine halbempirische Konstante, die vom Bindungswinkel abhängig ist, den das Kohlenstoffatom mit seinen Nachbaratomen in der σ -Elektronen-Bindungsebene bildet. (Bernal, Rieger, Fraenkel 1962). Für einen Winkel von 120° , der für die meisten aromatischen Sechseringe und auch bei Kettenverbindungen häufig auftritt, ergibt sich $Q = - 23$ Oe. Die Wechselwirkung des ungepaarten π -Elektrons mit den π -Protonen ist weitgehend auf Hyperkonjugation zurückzuführen. Aus der Theorie (McLaclan, Dearman, Lefebvre 1960) ergibt sich für π -Protonen ein mit den Experimenten bis jetzt ganz gut in Einklang befindlicher Zusammenhang zwischen der isotropen Hyperfeinstruktur Wechselwirkungskonstanten a_π und der π -Elektron-Spindichte ρ am benachbarten Kohlenstoffatom:

$$(6) \quad a_\pi = R(\theta) \rho$$

Die Winkelabhängigkeit von $R(\theta)$ kann näherungsweise durch die Gleichung

$$R(\theta) = B_0 + B \cos^2 \theta$$

beschrieben werden. Dabei ist B_0 eine sehr kleine Größe und B eine empirische Konstante, $B \approx + 50$ Oe für C-Radikale. (Fessenden und Schuler, 1963).

5. Mikrowellensättigung. Im thermischen Gleichgewicht wird das Verhältnis der Anzahl n_1 der Moleküle, die sich in einem Zustand mit der Energie E_1 befinden, zu der Anzahl n_2 der Moleküle in einem Energiezustand E_2 nach dem Boltzmannschen Satz gegeben durch

$$(7) \quad n_1/n_2 = \exp [-(E_1-E_2) / kT]$$

wobei k = Boltzmannkonstante; T = absolute Temperatur. Man sieht, daß sich stets mehr Moleküle im energetisch tieferen Zustand befinden als im energetisch höheren, so daß eine Absorption stattfinden kann. Ebenso wird aber durch die Einstrahlung der Mikrowellen auch stimulierte Emission angeregt, und da die Energiezustände nicht entartet sind, sind die Wahrscheinlichkeiten für Absorption und Emission gleich groß. Anhaltend größere Absorption als Emission kann sich also nur ergeben, wenn strahlungslose Übergänge möglich sind. In Festkörpern ist einer der hierfür wichtigsten Prozesse die Spin-Gitter-Wechselwirkung, durch die Spin-Energie in thermische Vibrationsenergie umgesetzt wird. Die Stärke der Spin-Gitter-Wechselwirkung wird durch die Relaxationszeit gemessen; das ist die Zeit, in der der überschüssige Energiebetrag auf den $1/e$ -ten Teil absinkt. Wenn die Relaxationszeiten sehr groß sind, ist das gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Lebensdauer des höheren Energiezustandes, was wegen der Heisenberg-schen Ungenauigkeits-Relation zu einer Verschmierung des Termabstandes und damit zur Linienverbreiterung führt. Außerdem kann es zu einer zunehmenden Verringerung des Besetzungsunterschiedes und damit zu einer Abnahme der Absorptionsintensität (Mikrowellen-Sättigung) kommen. Gerade bei organischen Radikalen tritt häufig schon bei relativ niedriger Mikrowellen-Leistung Sättigung auf (Ingram 1958), wodurch quantitative Messungen mitunter sehr erschwert werden.

6. Bestimmung der Spinkonzentration. Als Spinkonzentration wird die Anzahl paramagnetischer Zentren pro Masseneinheit bezeichnet. Die Anzahl der paramagnetischen Zentren N_0 in einer Probe wird gegeben durch

$$(8) \quad N_0 = k \cdot F \cdot T \cdot S(S+1)$$

Dabei ist k eine Apparatekonstante, F die Fläche unter dem Absorptionssignal, T die absolute Temperatur und S der Gesamtelektronenspin. Da eine genaue Bestimmung von k aus Spektrometerdaten sehr schwierig ist, wird k meist aus den Meßwerten für eine Standard-Probe bekannter Spinkonzentration berechnet. Dabei verfährt man so, daß die Standardprobe jeweils unter möglichst gleichen Bedingungen gemessen wird wie die Probe unbekannter Spinkonzentration. Ver-

schiedene Möglichkeiten für Meß- und Auswerteverfahren sind in der Arbeit von Köhnlein (1962) dargestellt.

Aus apparativen Gründen liegt bei den ESR-Messungen meist nicht die Absorptionskurve selbst, sondern deren erste Ableitung vor. Es ist deshalb für die Bestimmung der Spinkonzentration notwendig, das ESR-Signal zweimal zu integrieren. Dies kann in einem mühsamen Verfahren z.B. numerisch geschehen. Einfacher ist jedoch der Weg über die Bestimmung des ersten oder statischen Moments.

Allgemein gilt, daß für eine im Bereich (a, ξ) gegebene Funktion $y=f(x)$ das erste Moment bezüglich der Endordinate ξ als Achse gleich ist dem bestimmten zweiten Integral der Funktion in den Grenzen (a, ξ) . (Rothe, 1954).

Da die Absorptionskurven sich in den Extremfällen durch Gauß- bzw. Lorentz-Funktionen oder deren Summen beschreiben lassen, gilt sowohl für die Absorptionskurve $F(x)$ selbst als auch für ihre erste Ableitung $dF(x)/dx = f(x)$, daß sie außerhalb eines Bereichs (a, b) in guter Näherung gleich Null sind, wenn der Bereich nicht zu klein gewählt wird. Unter diesen Bedingungen läßt sich im Spezialfall für eine Funktion $f(x)$ durch partielle Integration von $\int F(x)dx$ zeigen, daß das für die Flächenbestimmung interessierende bestimmte zweite Integral von $f(x)$ bis auf das Vorzeichen gleich ist dem ersten Moment der Funktion bezüglich der y -Achse:

$$(9) \quad \int_a^b F(x)dx = (2) \int_a^b f(x)dx = \int_a^b xf(x)dx.$$

Die Eigenschaften einer Absorptionskurve $F(x)$ gestatten also einerseits die Näherung $\int_a^{\infty} F(x)dx \approx \int_a^b F(x)dx$ und ermöglichen andererseits die Berechnung von $\int_a^b F(x)dx$ aus ihrer ersten Ableiteten mit Hilfe einer geeigneten Momentenbestimmung.

Mitunter können jedoch apparativ bedingte Fehlaufzeichnungen der ersten Ableitungen der Absorptionskurven zustande kommen. Besonders häufig ist eine "Flächenunsymmetrie" zu beobachten. Unter "Flächensymmetrie" wird hier verstanden, daß die Summe aller von $f(x)$ und der Abszissenachse eingeschlossenen Flächen, die oberhalb der Abszissenachse liegen, gleich der Summe der entsprechenden Flächen unterhalb der Abszissenachse ist. $f(x)$ selbst kann und darf dabei unsymmetrisch sein. Da aus den oben

genannten Eigenschaften einer Absorptionskurve notwendig die "Flächensymmetrie" folgt und umgekehrt, kann sie als ausgezeichnete Kontrolle dafür verwendet werden, wie gut das aufgezeichnete ESR-Signal die hinsichtlich der Auswertung zu fordernden Eigenschaften einer Absorptionskurve besitzt. Eine "Flächenunsymmetrie" der Kurve $f(x)$ ist Ausdruck der Tatsache, daß die Absorptionskurve $F(x)$ nicht zur Nulllinie zurückkehrt, für große x also nicht gegen null geht, sondern gegen einen Wert $|h| \neq 0$. Damit sind die Bedingungen nicht erfüllt, die für die Gültigkeit der Beziehung (9) notwendig sind, nämlich $F(a) \approx 0$, $F(b) \approx 0$. Aber selbst eine direkte, nicht über die Momentenbestimmung durchgeführte zweifache Integration würde zu Schwierigkeiten und fehlerhaften Ergebnissen führen. Richtige Ergebnisse können deshalb notwendig nur von "flächen-symmetrischen" ESR-Signalen erhalten werden. Dies wird zuweilen nicht genügend beachtet.

7. Spektrometer. Wie bereits angemerkt, liegt bei der ESR-Spektroskopie die elektromagnetische Strahlung, deren Absorption beobachtet werden soll, im Bereich der Mikrowellen. In Abb. 2b ist eine häufig verwendete Meßanordnung als Blockschaltbild dargestellt. Die von einem Klystron erzeugten Mikrowellen werden durch Hohlleiter geführt und gelangen zu gleichen Anteilen in ein Reflexionsglied und in den Hohlraum-Resonator, der sich im Luftspalt zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten befindet und in den die absorbierte Probe eingeführt werden kann. Der in das Reflexionsglied gelangende Anteil dient als Vergleichswelle, die in Phase und Amplitude auf die im Resonator reflektierte Welle abgestimmt werden kann. Der Detektor zeigt die Differenz der beiden Mikrowellenanteile an. Im Falle der Resonanz, wenn also die Probe im Resonator Mikrowellenstrahlung absorbiert, ändert sich der Reflexionsfaktor des Resonators und damit auch die am Detektor angezeigte Leistung. Um Resonanz gemäß Gleichung (3) zu erreichen, wird meist nicht die Mikrowellenfrequenz, sondern die Magnetfeldstärke verändert, während die Klystronfrequenz möglichst gut stabilisiert wird. Um eine größere Empfindlichkeit zu erreichen, bedient man sich der Methode der Magnetfeldmodulation: Dem langsam veränderlichen Magnetfeld wird ein hochfrequentes Wechsellmagnetfeld überlagert, wodurch eine Ampli-

tudenmodulation der Mikrowelle verursacht wird. Solange die Amplitude des Wechselmagnetfeldes so klein ist, daß der jeweils überstrichene Bereich der Absorptionskurve als Gerade angesehen werden kann, ist die Amplitude der der Mikrowelle aufgeprägten Modulation der ersten Ableitung der Absorptionskurve proportional. Das vom Detektor angezeigte Signal wird nach Verstärkung und phasenempfindlicher Gleichrichtung von einem Schreiber aufgezeichnet. (Ausführliche Behandlung apparativer Einzelheiten Ingram 1955, 1958).

B. Dosis-Effekt-Beziehung

1. Funktion. Als Dosis-Effekt-Kurven werden in dieser Arbeit Darstellungen der Spinkonzentration in Abhängigkeit von der Dosis bezeichnet. Vielfach können Dosis-Effekt-Kurven der genannten Art durch die Funktion

$$(10) \quad C = C_{\infty}(1 - \exp(-D/D_0))$$

beschrieben werden. (Rotblat und Simmons 1963a; Müller 1963, 1964b, 1966, 1967; Müller, Schambra und Pietsch 1963; Müller und Köhnlein 1964; Köhnlein und Müller 1964; Casteleijn, Depireux und Müller 1964). Dabei ist

C = Spinkonzentration bei der Dosis D ;

C_{∞} = Sättigungswert der Spinkonzentration für $D \rightarrow \infty$;

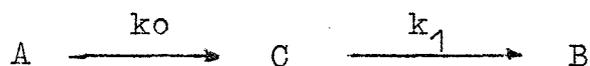
D_0 = Dosiswert, bei dem die e-Funktion den Wert $1/e$ annimmt.

Bei Darstellung der Funktion (10) in doppelt-logarithmischem Maßstab haben die Parameter C_{∞} und D_0 keinen Einfluß auf die Kurvenform, sie bestimmen in diesem Fall nur die Lage im Koordinatensystem. Alle Funktionen vom Typ (10) werden in doppelt-logarithmischem Raster durch formgleiche (im folgenden spezielle e-Kurven genannte) Kurven dargestellt, die mit wachsender Dosis asymptotisch aus einer Geraden mit der Steigung 1 in eine Gerade mit der Steigung 0 übergehen. (Beispiel: Kurve IIb, Abb. 26). Alle Kurven mit festem D_0 liegen parallel zueinander in Ordinatenrichtung verschoben, was man unmittelbar daraus ersieht, daß bei Logarithmierung der Funktion (10) ein Ausdruck $\log C_{\infty}$ nur als additives Glied auftritt. Alle Kurven mit festem C_{∞} liegen parallel zueinander in Abszissenrichtung verschoben, denn die erste Ableitung der Kehrfunktion der logarithmierten Funktion (10) erweist sich als nicht mehr

von D_0 abhängig, und das bedeutet, daß für einen festen Ordinatenwert alle Kurven mit festem C_∞ gleiche Steigung besitzen. Wie gut experimentell gefundene Meßpunkte die Gleichung (10) erfüllen, kann deshalb am einfachsten bei doppeltlogarithmischer Auftragung überprüft werden.

2. Kinetische Interpretation. Für mindestens zwei verschiedene Arten von Reaktionskinetiken erhält man Funktionen vom Typ (10) als Lösungen der zugehörigen Differentialgleichungen:
- a) wenn die untersuchten Species (hier Radikale) nach einer Kinetik erster Ordnung gebildet werden,
 - b) wenn sie nach einer Kinetik 0. Ordnung gebildet werden, aber gleichzeitig nach einer Kinetik erster Ordnung zerfallen.
- Kinetik Typ a ist bekannt z.B. als Bildungskinetik für ein stabiles Isotop aus einer radioaktiven Substanz. Die Sättigungskonzentration C_∞ wäre in diesem Fall gleich der Anfangskonzentration C_0 der umgesetzten Substanz, $1/D_0$ gleich der Bildungswahrscheinlichkeit.

Bei den Spinkonzentrationsmessungen tritt jedoch Sättigung in einem Bereich ein, wo nur ein sehr kleiner Bruchteil der für den Strahlenschaden zur Verfügung stehenden Moleküle verändert sein kann, so daß die Sättigung nicht wie im Fall a) durch die allmähliche Abnahme des Vorrats an umzusetzender Substanz verursacht werden kann. Man neigt deshalb gemeinhin zu der Auffassung, daß die Funktionen (10) den unter b) genannten Fall beschreiben:



Die zugehörige Differentialgleichung lautet

$$dC/dD = k_0 - k_1 C$$

Sie hat die Lösung

$$(11) \quad C = k_0/k_1 [1 - \exp(-k_1 D)]$$

C bedeutet die Radikalkonzentration, D die Dosis, k_0 und k_1 die Bildungs- bzw. Zerfallswahrscheinlichkeiten. Ein Vergleich von (10) und (11) ergibt, daß $C_\infty = k_0/k_1$ und $1/D_0 = k_1$ ist. Die Sättigung erscheint in diesem Falle als quasistationärer Zustand. Unterstützt wird diese Auffassung durch Experimente von Snipes und Horan (1966). Die Autoren konnten an Alanin zeigen, daß im Sättigungsbereich vorhandene Radikale bei weiterer Bestrahlung zerstört und neue gebildet wurden.

3. G-Wert. Der G-Wert wird ganz analog zu dem in der Chemie üblichen Begriff definiert: $G = \text{Anzahl der erzeugten Spins} / 100\text{eV}$ absorbiertes Energie. Wenn Spinkonzentration und Dosis einander nicht proportional sind, ist der G-Wert eine Funktion der Dosis. Es ist deshalb zweckmässig, den sog. Anfangs-G-Wert G_0 einzuführen. Dieser kann unabhängig von der Art der Funktion, die den Zusammenhang zwischen Spinkonzentration und Dosis beschreibt, erklärt werden durch

$$(12) \quad G_0 = \lim_{D \rightarrow 0} (dC/dD)$$

Man findet ihn algebraisch oder durch graphische Extrapolation als Steigung der Dosis-Effekt-Kurve bei der Dosis Null. Für den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Kinetiktyp a ist G_0 gleich dem Produkt aus Anfangskonzentration C_0 der umgesetzten Substanz und der Bildungswahrscheinlichkeit, die für diesen Fall gleich $1/D_0$ ist. Für den Kinetiktyp b ist $G_0 = k_0 = C_\infty / D_0$.

- C. Einiges zur Natur der Strahlung. Für die Bestrahlung der Substanzen wurde ^{60}Co - γ -Strahlung und ^{210}Po - α -Teilchen benutzt.

1. ^{60}Co - γ -Strahlung.

^{60}Co emittiert γ -Quanten, die eine Energie von 1,2 und 1,3 MeV besitzen. Da die hier bestrahlten organischen Substanzen alle nur Elemente niedriger Ordnungszahl enthalten, sind Comptonprozesse die vorwiegende Form der Wechselwirkung zwischen den 1-MeV- γ -Quanten und der Materie. Eine Abschätzung zeigt, daß die Zahl der Comptonprozesse um einige Größenordnungen kleiner ist als die Zahl der tatsächlich gemessenen Radikale, so daß die Strahlenwirkung vor allen Dingen auf die ionisierenden Eigenschaften der ausgelösten Comptonelektronen zurückzuführen ist. Diese Comptonelektronen weisen ein breites Energiespektrum auf. (ICRU 1959, Lea 1946). Man hat also sowohl Elektronen mit sehr kurzer Bahn vorliegen, bei denen nur einige wenige Ionisationen und/oder Anregungen in geringer Entfernung voneinander auftreten, als auch energiereiche Elektronen, bei denen der Energieverlust pro Weglängeneinheit längs ihrer (gekrümmten) Bahn am Anfang sehr viel geringer ist als am Ende. Gerade energiereiche Elektronen entstehen mit einer beträchtlichen Wahrscheinlichkeit. Die mittlere Startenergie von Compton-

elektronen, die von 1,3 MeV-Quanten ausgelöst werden, beträgt ca. 600 keV.

2. ^{210}Po - α -Strahlung.

^{210}Po ist ein radioaktives Isotop mit einer Halbwertszeit von 138,4 Tagen. Es geht unter Emission von α -Teilchen in das stabile Isotop ^{206}Pb über. Nur zu einem sehr kleinen Prozentsatz bleibt dabei der ^{206}Pb -Kern in einem angeregten Zustand, so daß zusätzlich noch γ -Strahlung auftritt: Im Mittel entfällt auf 10^5 α -Teilchen nur 1 γ -Quant. Die α -Teilchen-Energie beträgt 5,4 MeV.

Da der Energieverlust in einem Material nur wenig davon abhängig ist, ob es sich um ein atomares Gemisch oder um eine diesem Gemisch entsprechende Verbindung handelt (Gray 1944), kann der Ionisierungs-Energieverlust der α -Teilchen pro Weglängeneinheit berechnet werden nach dem Ausdruck

$$(13) \quad -(\text{dE}/\text{dx})_{\alpha} = \sum_s N_s \cdot \overline{i^2} \cdot \sigma_s$$

Dabei ist N_s = Anzahl der Atome vom Typ s pro ccm Material,

σ_s = spezifischer Energieverlust pro Ladungseinheit,

$\overline{i^2}$ = mittlere quadratische Ladung der α -Teilchen.

σ ist eine von der Geschwindigkeit der α -Teilchen abhängige Größe, die für Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff aus Daten, die Neufeld und Snyder (1961) zusammengestellt haben, entnommen werden kann. Für die mittlere Ladung der α -Teilchen in Abhängigkeit von der Teilchen-Energie finden sich Angaben über Messungen verschiedener Autoren bei Evans (1955). Nach Neufeld und Snyder ist $(\overline{i})^2 = (\overline{i^2})$ sehr gut erfüllt. Da im betrachteten Energiebereich $\sigma_{\text{C}} \approx \sigma_{\text{O}} \approx \sigma_{\text{N}}$ ist, wurden diese drei Größen in der Rechnung zu einer $\sigma_{\text{C,O,N}}$ zusammengezogen. Im einzelnen ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$\left(\frac{\text{dE}}{\text{dx}}\right)_{\alpha} \cdot \frac{1}{N} = \overline{i^2}_{\alpha} \cdot \frac{1}{5} \cdot [3\sigma_{\text{C,O,N}} + 2\sigma_{\text{H}}] \quad \text{für Thymin}$$

$$= \overline{i^2}_{\alpha} \cdot \frac{1}{3} \cdot [2\sigma_{\text{C,O,N}} + \sigma_{\text{H}}] \quad \text{für Uracil und Adenin.}$$

Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abb. 3 dargestellt. Im Experiment trafen die α -Teilchen mit einer Energie von etwa 3 MeV auf die Substanzen und wurden vollständig darin abgebremst. Abb. 3 zeigt, daß sich der Energieverlust pro Atom unterhalb von 3 MeV im Bereich des Maximums hält und sich bis zu Energien von weniger als 0,1 MeV nur wenig ändert. Das bedeutet, daß sich innerhalb von mehr als 90% der Länge der Teilchenbahn die Ionisierungsdichte nur wenig ändert und man sich außerdem im Bereich der größten Ionisierungsdichte befindet, die überhaupt von einem α -Teilchen hinsichtlich der in Betracht stehenden Substanzen erwartet werden kann. Die Reichweite der 3 MeV- α -Teilchen beträgt in organischem Material ungefähr 20 μ , in Luft 1,66 cm, in Helium 8,64 cm. (Whaling 1958).

II. Experimenteller Teil

Die γ - und α -Teilchen-Bestrahlungen wurden unter möglichst ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Die α -Teilchen Bestrahlungen konnten wegen der Konstruktion der α -Teilchen-Quelle nicht im Vakuum durchgeführt werden. Sie erfolgten deshalb unter ständigem Durchfluß von Helium-Gas, in welchem α -Teilchen eine besonders große Reichweite aufweisen. Die verwendeten 3 MeV- α -Teilchen wurden in den bestrahlten Substanzen vollständig abgebremst. Um trotz ihrer geringen Reichweite in organischem Material (ca. 20 μ) eine gleichmäßige Bestrahlung zu erreichen, wurden die Substanzen während der Bestrahlung mit Hilfe eines Magnetrührers^{*)} laufend umgewälzt. Außerdem mußten die Substanzen in einer geeigneten feinkristallinen Form vorliegen: Die Kristalle mußten fein genug sein, um hinreichend gut durchstrahlt zu werden, durften andererseits aber nicht so fein sein, daß beim Umwälzen Klumpenbildung auftrat. Alle Substanzen wurden deshalb vor dem Bestrahlen umkristallisiert.

Die γ -Bestrahlungen erfolgten aus den oben erwähnten Gründen ebenfalls unter Durchfluß von Helium an den entsprechend umkristallisierten Substanzen. Alle Bestrahlungen wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen.

*) Ein früher bei der Untersuchung von Aminosäuren für die Umwälzung benützter Rüttelmechanismus erwies sich für die hier untersuchten Substanzen als ungeeignet.

Die Dosis wurde bei den α -Teilchen-Bestrahlungen mit einer Gasionskammer ermittelt. Bei den γ -Bestrahlungen lag der Dosisberechnung die Isodosenverteilung zugrunde, die von den Herstellern der Bestrahlungseinrichtung angegeben wird. Die mittlere Leistung bzw. Dosisleistung betrug bei den α -Bestrahlungen $7,2 \cdot 10^6$ erg/h, bei den γ -Bestrahlungen $2,2 \cdot 10^6$ R/h. Einige γ -Bestrahlungen, die bei einer Dosisleistung von $2 \cdot 10^5$ R/h durchgeführt wurden, erbrachten keine Unterschiede in den Ergebnissen. Nach den Bestrahlungen wurden mit einem Elektronen-Spin-Resonanz-Spektrometer die ersten Ableitungen der Absorptionskurven unter geeigneten Bedingungen aufgenommen zusammen mit den entsprechenden Kurven eines Vergleichsstandards bekannter Spinkonzentration. Nach der Bestimmung des 1. Moments dieser Kurven konnte dann die Spinkonzentration in der bestrahlten Probe berechnet werden. Die experimentellen Einzelheiten werden im folgenden dargelegt.

A. Präparieren der Substanzen. Die verwendeten Substanzen höchsten Reinheitsgrades wurden von der Firma Nutritional Biochemical Corporation, Cleveland, Ohio, USA, bezogen. Sie wurden vor dem Bestrahlen in der nachfolgend beschriebenen Weise umkristallisiert:

Uracil aus Wasser: 1,9 g Uracil wurden in 150 ccm heißem Wasser gelöst und die Lösung auf sehr saubere Uhrgläser von 90 mm Durchmesser verteilt. Bei sehr ruhigem Stehen fiel nach einiger Zeit Uracil griesig aus.

Adenin wurde aus wässriger Lösung in gleicher Weise wie Uracil gewonnen. Die Lösung enthielt 800 mg Adenin in 100 ccm Wasser.

Thymin wurde sowohl aus Alkohol als auch aus Wasser kristallisiert. Dabei konnten je nach Verfahren aus beiden Lösungsmitteln Kristalle in Plättchen- oder Nadelform erhalten werden. Aus Alkohol: Zu 150 ccm siedendem Alkohol wurde Thymin im Überschuß zugesetzt, heiß filtriert, das Filtrat erneut erhitzt bis die Lösung wieder klar war, und dann mit dem Wasserbad langsam auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Es ergaben sich auf diese Weise verhältnismäßig große, aber sehr dünne Plättchen.

Aus Wasser: Eine kochend gesättigte wässrige Lösung von Thymin wurde heiß in ein Heißwasserbad gegeben, mit diesem erkalten gelassen und dann filtriert. Der Filtrerrückstand bestand aus plättchenförmigen Kristallen. Das Filtrat wurde im Kühlschrank bis auf wenige °C abgekühlt, wobei das Thymin in feinen Nadeln ausfiel.

Die Sublimation wurde zwischen 220 und 280°C im Vakuum (10^{-4} torr) vorgenommen. Die Substanzen wurden vor der Bestrahlung bei etwa 100°C im evakuierten Exsikkator über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

B. Bestrahlung und Dosisbestimmung.

1. α -Teilchen

a. α -Teilchen-Quelle.

Als α -Teilchen-Quelle (Q in Abb. 4 und 5) diente ein ^{210}Po -Präparat, das von der Monsanto Research Corporation, Dayton, Ohio, USA, bezogen wurde. Das auf einen kleinen Stahlblock aufgebrachte Polonium-Metall war durch eine zwischen zwei Platinringen liegende Edelstahlfolie von 0,00015 Zoll Dicke abgedeckt. Der Durchmesser der aktiven Fläche betrug 1/4 Zoll, der gesamte äußere Durchmesser 1/2 Zoll. Die verwendeten Quellen hatten laut Angaben der Firma Aktivitäten zwischen 2 und 3,5 Curie. Eine einzelne Quelle konnte in Übereinstimmung mit Angaben der Firma ungefähr 6 Wochen als geschlossenes radioaktives Präparat gehandhabt werden. Nach Verlauf dieser Zeit war in zunehmendem Maße Aktivität außen an der Quelle und in deren nächster Umgebung festzustellen, so daß ein längeres Arbeiten damit nicht ratsam erschien. Zum Gebrauch im Vakuum waren die Quellen nicht geeignet.

b. Bestrahlungsapparatur.

Die Bestrahlungsapparatur ist in Abb. 4 und 5 dargestellt. Der Quellenhalter H konnte zusammen mit der angeschraubten Quelle Q von oben in das Quellengehäuse G eingeschoben werden. Er war zum Einstellen des Abstandes zwischen Quelle und Bestrahlungssprobe in seinem oberen Teil mit einer Millimetereinteilung versehen. Das Quellengehäuse G konnte auf die Blendenplatte BP aufgeschraubt werden. Die Blendenplatte diente bei der Bestrahlung als Deckplatte für die Bestrahlungskammer, bei der

Dosisbestimmung als Elektrodenplatte für die Ionisationskammer, so daß die Ionisationskammermessungen mit der α -Quelle in Bestrahlungsposition durchgeführt werden konnten. Die Blendenplatte enthielt in der Mitte den ringförmigen Blendeneinsatz BE, der auf der Unterseite die Nickelblende B zur Begrenzung des Strahlenkegels trug. Die Blendenöffnung selbst war mit einer Nickelfolie ($0,5 \text{ mg/cm}^2$) abgedeckt, um einen Gasaustausch zwischen dem Quellengehäuse und der Ionisationskammer weitgehend zu unterbinden. Der Blendeneinsatz war als leicht auswechselbares Bauteil in die Apparatur eingefügt, um mit verschiedenen Blendenöffnungen arbeiten zu können und ihn außerdem unschwer erneuern zu können, sobald er infolge der Ausstreuung von Polonium durch die Quelle als erster - und bei sorgfältiger Überwachung einziger - Teil der Apparatur meßbar mit α -Aktivität verseucht war. In der Mitte unter der Blendenöffnung befand sich der Bestrahlungstopf T mit der zu bestrahlenden Substanz. Er konnte von einem nach außen abgeschlossenen Vorratsgefäß V aus durch Drehen einer Scheibe S in Bestrahlungsposition gebracht werden und nach erfolgter Bestrahlung weiter transportiert werden zu einer Schleuse, durch die ein Entnehmen der bestrahlten Proben möglich war, ohne die mit Helium ständig gespülte Bestrahlungskammer zu belüften. Sobald das Bestrahlungstöpfchen in Bestrahlungsposition einrastete, setzte sich selbsttätig ein Magnetrührer M in Bewegung, der unterhalb der Kammer angebracht war und der ein kleines, in Glas eingeschmolzenes Eisenstäbchen im Bestrahlungstopf mitbewegte, so daß die Substanz während der Bestrahlung fortwährend umgewälzt wurde. Gleichzeitig wurde durch betätigen eines Hebels das Bestrahlungstöpfchen bis unmittelbar unter die Blende angehoben.

Für den Fall der α -Teilchen-Bestrahlung war

$$(14) \quad D = L \cdot t / M$$

wobei D absorbierte Dosis (erg/g), L absorbierte Leistung *) (erg/sec), t Bestrahlungszeit (sec) und M Masse der bestrahlten Substanz (g) bedeuten. Da für die ESR-Messungen je nach Dosisbereich 120 - 300 mg Substanz benötigt wurden, war M in gewissen Grenzen festgelegt. Da außerdem die zu bestrahlende Substanz in einer Schichtdicke vorliegen mußte, die ein Auftreffen von α -Teilchen auf die Wände des Bestrahlungstöpfchens und das Rührstäb-

*) Messung der absorbierten Leistung s. in dem Abschnitt Ionisationskammer.

chen ausschloß, wurde durch M auch die ungefähren Abmessungen des Bestrahlungstöpfchens bestimmt. Zwischen der Dosisleistung, dem Quelle-Blende-Abstand und dem Radius der Blendenöffnung bestand ein charakteristischer Zusammenhang. In Abb. 6 ist die absorbierte Leistung L als Funktion des Quelle-Blende-Abstandes h in doppeltlogarithmischer Auftragung bei fester Blendenöffnung und gleichbleibender α -Teilchen-Quelle dargestellt. Man sieht, daß sich als Zusammenhang in guter Näherung

$$(15) \quad L \sim h^{-3}$$

ergibt. h war jedoch bei der Bestrahlung nicht beliebig veränderlich; bei gegebener Blendenöffnung durfte h einen zulässigen, durch die Größe der bestrahlten Fläche bestimmten Mindestwert nicht unterschreiten, da sonst α -Teilchen auf die Töpfchenwände getroffen wären. Bei Festlegung einer konstanten Größe für die bestrahlte Fläche ergibt eine einfache geometrische Beziehung, die man aus Abb. 7a ablesen kann,

$$(16) \quad \begin{aligned} h/h+1 &= (a+r) / (\rho+r) && \text{woraus} \\ h &= l(a+r) / (\rho-a) && \text{folgt.} \end{aligned}$$

Gleichung (16) liefert den gewünschten Zusammenhang zwischen dem Quelle-Blende-Abstand h und dem Radius a der Blendenöffnung, wobei der Radius der bestrahlten Fläche ρ , der Abstand zwischen Blende und bestrahlter Fläche l und der Radius der aktiven Fläche r innerhalb einer Versuchsreihe als Konstanten zu betrachten waren. (15) und (16) zusammen ergeben

$$(17) \quad L = A \left\{ (\rho-a) / (a+r) l \right\}^3$$

Darin bedeutet A eine Konstante, in die Größen wie die Aktivität der Quelle, Dicke der Abdeckfolie etc. eingehen.

In Abb. 7b ist die Beziehung (17) dargestellt. A/l^3 wurde aus dem experimentellen Leistungswert berechnet. Die Darstellung zeigt im Zusammenhang mit Gleichung (16), wie stark die absorbierte Leistung anwächst, wenn bei geeignet verkleinerter Blendenöffnung der Abstand zwischen Quelle und Blende verringert werden kann. Eine Variation der absorbierten Leistung innerhalb eines Faktors 10 wäre leicht möglich gewesen. Gleichung (17) zeigt außerdem, wie empfindlich die absorbierte Leistung von einer ganzen Reihe von Parametern abhing. Die Messung der absorbierten Leistung wurde deshalb mit der Quelle in Bestrahlungsposition durchgeführt und außerdem die Einstellungen durch einen Bestrahlungstest überprüft, bei dem die richtige Größe der be-

strahlten Fläche durch Entfärben einer mit Methylenblau getränkten, in den Bestrahlungstopf eingelegten Papierronde kontrolliert wurde.

Das für die Kammerfüllung verwendete Helium hatte einen Feuchtigkeitsgehalt von höchstens 90 ppm, und die Beimengung von Fremdgasen wie Argon, Kohlendioxyd, Stickstoff und Sauerstoff betrug weniger als 10 ppm. Als Gaszuleitungen wurden Nylon- und (dickwandige) Teflonschläuche benutzt, die für Luft besonders undurchlässig sind und auch keine Wasserhaut auf ihrer Oberfläche bilden. Vor Beginn jeder Bestrahlung wurde die Kammer 1 Stunde mit Heliumgas gespült bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 4 - 5 Liter/Stunde und einem Kammervolumen von ca. 1 l.

c. Ionisationskammer.

Die Ionisationskammer ist in Abb. 8 dargestellt. Sie bestand aus einem zylindrischen Plexiglastopf, auf den die Blendenplatte BP (Abb. 4) als Hochspannungselektrode aufgesetzt werden konnte, so daß die Blendenöffnung als effektive Strahlenquelle wirkte. Die Meßelektrode war verschiebbar eingerichtet, damit der Elektrodenabstand variiert werden konnte. Der Durchmesser der Meßelektrode betrug 130 mm, der Elektrodenabstand richtete sich nach der Reichweite der α -Teilchen im Kammerfüllgas. Die Stromstärke des von der Sammelelektrode abfließenden Elektronenstromes wurde mit einem Milliamperemeter direkt gegen Erde gemessen. Als Gasfüllungen für die Ionisationskammer wurden Methan, Sauerstoff und Kohlendioxyd benutzt, mit denen jeweils eine Stunde vor Beginn einer Messung bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 2 - 3 Liter/Stunde gespült wurde. Eine Variation der Durchflußgeschwindigkeit während der Messungen zwischen 0,5 und 5 l/h ergab keine Änderung der Ergebnisse. Abb. 9 zeigt eine typische Strom-Spannungs-Charakteristik. Sie wurde im dargestellten Fall mit Methan bei Elektrodenabständen von 20 und 30 mm erhalten. Aus dem Sättigungsstrom J konnte die absorbierte Leistung nach der Beziehung

$$L = J \cdot W \cdot 10^7 \quad \text{erg/sec}$$

berechnet werden. Darin bedeuten J den Sättigungsstrom in Ampere, und W den Energieaufwand pro Ionenpaar in Füllgas, gemessen in eV/Ionenpaar. Folgende W -Werte wurden benutzt (White 1963): für O_2 $32,2 \pm 0,1$; für CO_2 $34,1 \pm 0,1$; für CH_4 $29,1 \pm 0,1$. Messungen mit den verschiedenen Füllgasen ergaben Übereinstimmung innerhalb eines Fehlers von 1 - 2%. Innerhalb der 6-wöchigen Lebenszeit

einer α -Teilchen-Quelle wurden Ionisationskammermessungen etwa 3 - 4mal durchgeführt. Die zwischenzeitlichen Dosiswerte wurden mit Hilfe des Zerfallsgesetzes für radioaktive Substanzen ermittelt.

2. γ -Strahlung

Als γ -Strahlen-Quelle stand eine von der Firma Atomic Energy of Canada hergestellte Anlage, Typ Gammacell, zur Verfügung, bei der in einen abgeschirmten Ring aus ^{60}Co eine Bestrahlungskammer ein- und ausgefahren werden kann. Der Dosisberechnung lag die Isodosenverteilung zugrunde, die die Firma für die Bestrahlungskammer angibt. Die Substanzen wurden in kleinen Glasgefäßen (Durchmesser 10 - 15 mm) bei ständigem Durchfluß von Helium in Form lockerer Pulver oder als Preßlinge von 3,5 mm Durchmesser bestrahlt.

C. ESR-Messungen.

1. ESR-Spektrometer

Die ESR-Messungen an den mit α -Teilchen bestrahlten Substanzen wurden mit einem Spektrometer der Firma Hilger and Watts (Typ Microspin) durchgeführt. (Frequenzstabilisierung auf einen Referenzhohlraum, 100 KHz Magnetfeldmodulation). Für die ESR-Messungen an den γ -bestrahlten Substanzen wurde ein Spektrometer verwendet, das aus Bauteilen der Firma AEG und Varian bestand. (Frequenzstabilisierung auf den Meßhohlraum, 125 KHz Magnetfeldmodulation). Beide Spektrometer wurden im 3cm-Band betrieben und waren für die Parallelmessung von Probe und Standard mit einem Doppelhohlraum nach Köhnlein und Müller (1960) ausgestattet. Der für das AEG/Varian-Gerät ursprünglich von der Firma AEG gelieferte Hohlraum enthielt als Standard einen geeichten Rubin-Kristall mit Cr^{+++} -Dotierung. Durch Drehen des Kristalls im Magnetfeld konnte eine der Cr^{+++} -Linien so eingestellt werden, daß bei ansteigendem Magnetfeld zuerst die betreffende Spektrallinie des Cr^{+++} erschien und unmittelbar anschließend das Spektrum der zu untersuchenden Substanz. Bei Benutzung dieses Hohlraums zeigten sich im Verlauf der Messungen jedoch statistische Schwankungen bis zu 50%. Es konnte festgestellt werden, daß dies auf die Konstruktion des Hohlraums zurückzuführen war, durch die eine ungleichmäßige Abhängigkeit des Probe- und des Cr^{+++} -Signals von der Modulationsphase bedingt wurde. Der AEG-Hohlraum wurde deshalb nicht verwendet.*)

*) Inzwischen stellt die AEG Hohlräume her, die diesen Fehler nicht mehr aufweisen.

Der Doppelhohlraum nach Köhnlein und Müller bestand aus zwei zusammengefügtten Hohlräumen, die in H_{105} -Mode erregt wurden. In dem einen befand sich die Probe, im anderen der Standard. Das Magnetfeld wurde zweimal hintereinander durchgeföhren, wobei jeweils nur einer der beiden Hohlräume magnetfeldmoduliert wurde. Ungleichheiten konnten durch Auswechseln von Probe und Standard ausgeglichen werden. Um eine Signaleinstreuung von einem Hohlraum in den anderen zu vermeiden, wurde eine Standard-Probe gewählt, deren Spinkonzentration in der gleichen Größenordnung lag wie die Spinkonzentration der unbekanntten Probe.

2. Mikrowellensättigung.

Bei der AEG-Mikrowellenbrücke gelangten die vom Klystron erzeugten Mikrowellen über einen Einwegleiter J und einen variablen Abschwächer A zum magischen T, von wo aus ein Teil der Welle zur Messung der Absorption in den Hohlraum-Resonator H geleitet wurde, ein anderer Teil in die gegenüberliegende Abstimmeinheit (Abb. 10a). Die in Hohlraum reflektierte Welle wurde dann zusammen mit der Vergleichswelle aus der Abstimmeinheit dem Detektor D zugeführt. Durch geeignete Einstellung der Abstimmeinheit wurde für beide Wellenanteile gleiche Phasen erreicht, während die Amplitude der Vergleichswelle so angepaßt werden konnte, daß die am Detektor erzeugte Vorspannung den Arbeitsbereich des Detektors auf einen günstigen Punkt seiner Kennlinie festlegte. Das Signal für die Stabilisierung der Klystronfrequenz lieferte derselbe Detektor, der auch das Absorptionssignal aufnahm. Abb. 10b, Kurve B zeigt das unter den geschilderten Bedingungen erhaltene Verhältnis der Signalamplituden einer Thymin-Probe und eines DPPH-Standards in Abhängigkeit von der Abschwächung. Man sieht, daß man sich bei einer Abschwächung von 16 dB noch in Bereich der Mikrowellensättigung befand. Eine Messung bei wesentlich höherer Abschwächung war mit der geschilderten Anordnung nicht mehr möglich wegen Zusammenbrechens der Frequenzstabilisierung infolge einer zu geringen Detektorvorspannung. Ab einer Abschwächung von wenig mehr als 10 dB begann die Abstimmung der Brücke zunehmend schwieriger und zeitraubend zu werden. Um überhaupt außerhalb der Mikrowellensättigung, also in Bereich des Plateau-Wertes der Kurve A (Abb. 10b) messen zu können, wurden zwischen magischen T und Hohlraumresonator H ein Phasenschieber P und ein regelbarer Einwegabschwächer E (Abb. 10a) eingebaut, der die Mikrowellen bei Durch-

gang in Richtung zum Hohlraum hin schwächte, aber in entgegengesetzter Richtung nahezu ungeschwächt hindurch ließ. Dadurch konnte am Detektor D eine genügend hohe Mikrowellenleistung trotz kleiner Leistung im Resonator erreicht werden, so daß die Detektorvorspannung hoch genug war, die Frequenzstabilisierung aufrecht zu erhalten. Praktisch wurde bei den Messungen eine Abschwächung von 10 dB am Abschwächer A und 14 dB am Einwegabschwächer E (Abb. 10a) angewendet. Unter diesen Bedingungen, die eine schnelle und zuverlässige Brückenabstimmung zuließen, lieferten Messungen gemäß Kurve B (Abb. 10b) Werte, die um ca. 50% unter den wahren Werten lagen.

3. Standard. Zur Bestimmung der Spinkonzentration diente als Sekundärstandard Lignit-Pulver, das zur Herstellung der gewünschten Konzentration mit Kalkpulver (CaCO_3 wasserfrei) gemischt war. Dieser Sekundärstandard wurde in Zusammenarbeit mit dem physikalischen Labor der Universität Utrecht mit Hilfe einer sauerstofffrei hergestellten benzolischen Lösung von Diphenylpicryl-Hydrazyl (DPPH) geeicht, indem die Anzahl der Radikale in der verwendeten DPPH-Lösung aus deren Extinktion bei 520 m μ bestimmt wurde. Für die Rechnung wurde ein Extinktionskoeffizient von $\epsilon = (1,28 \pm 0,05) \cdot 10^4 \text{ l/gcm}$ als Mittelwert verschiedener Literaturangaben (Laederich und Freynard 1962; Porrier und Bennington 1954; Porrier, Kahler und Bennington 1952; Lyons und Wetson 1955;) verwendet. Die Messungen in Utrecht und Karlsruhe ergaben Übereinstimmung innerhalb eines mittleren quadratischen Fehlers von $\pm 10\%$.

4. Momentenbestimmung. Die gemäß Abschnitt IA. 6. erforderliche Bestimmung des ersten Moments der ersten Abgeleiteten der Absorptionskurve wurde ebenso wie die jeweils zur Kontrolle erfolgende Bestimmung der Flächensumme mittels eines Amsler-Planimeters durchgeführt. Die Bezugsachse wurde dabei jeweils in die Mitte der Signalkurve gelegt, um Fehler klein zu halten. Die Singulettlinie des Lignit-Standards wurde sowohl beim Eichen als auch bei den Messungen jeweils bis zum vierfachen Abszissenwert der Wendepunkte rechts und links von der Signalnitte vermessen. Auf eine Bestimmung gemäß der Beziehung

$$F \approx A \cdot b^2,$$

wobei F die Fläche unter dem Absorptionssignal, b der Wendepunktsabstand und A die Amplitude der ersten Abgeleiteten ist, wurde verzichtet, da eine Messung der verhältnismäßig kleinen Größe b stets fehlerhaft ist und dieser Fehler quadratisch ein-
geht.

5. Berechnung der Spinkonzentration. Aus den gemessenen ersten Momenten wurde die Spinkonzentration C nach folgendem Ausdruck berechnet:

$$C = \frac{M_P \cdot V_L \cdot \mu_L \cdot F \cdot k}{M_L \cdot V_P \cdot \mu_P \cdot G \cdot 22,8}$$

Darin bedeutet M erstes Moment, V Verstärkung, m Amplitude der Magnetfeldmodulation, G Masse der gemessenen Probe, F Füllhöhe der Probensubstanz in Meßröhrchen, k Anzahl der Spins im Lignit-Standard in einer Füllhöhe von 22,8 mm (Resonatorhöhe). Index P bezieht sich auf die Probe, L auf den Lignit-Standard. Aus den zwei verschiedenen, nach Austausch der Probenpositionen in den beiden Hohlräumen erhaltenen Meßergebnissen $^{(1)}M_P / ^{(1)}M_L = ^{(1)}M$ und $^{(2)}M_P / ^{(2)}M_L = ^{(2)}M$ wurde der endgültige Wert $M_P / M_L = M$ als geometrisches Mittel bestimmt. Aus der Korrekturbeziehung $a \cdot ^{(1)}M = M = ^{(2)}M / a$ ergibt sich unmittelbar

$$M = \sqrt{^{(1)}M \cdot ^{(2)}M}$$

Für kleinere Unterschiede zwischen $^{(1)}M$ und $^{(2)}M$ konnte statt des geometrischen auch das arithmetische Mittel verwendet werden. Bei großen Unterschieden, wie sie z.B. entstanden bei Einführung eines Quarzdewars in einen der beiden Hohlräume (Messung bei erhöhter Temperatur), war nachweislich nur der geometrische Mittelwert richtig.

D. Ausheizen. Bei einigen der bestrahlten Proben wurde versucht, durch Erhitzen ein Verschwinden oder eine Veränderung der Radikale hervorzurufen. Dazu wurden Proben entweder im Hohlraum oder außerhalb des Hohlraums in einem Ofen erhitzt. Zur Erhitzung im Hohlraum wurde die Probe mit einem Quarzdewar umgeben, das zur Temperaturmessung ein Thermoelement enthielt. Die Probentemperatur wurde mittels eines heißen Stickstoffstromes eingestellt. Bei mehr als 120°C wurde auf diese Weise nicht gemessen, da sich die Güte des aufgezeichneten Signals mit zunehmender Temperatur verschlechtert: Gemäß Gleichung (7) nimmt das Absorptionsvermögen einer paranagnetischen Substanz mit anwachsender Temperatur ab. Die außerhalb des Hohlraumes

in einem Ofen für eine bestimmte Zeit bei einer bestimmten Temperatur gehaltenen Proben wurden anschließend bei Zimmertemperatur im ESR-Spektrometer gemessen.

E. Fehlerabschätzung.

Eine Angabe der wirklichen Fehlerbreite ist bei den vorliegenden Versuchen sehr schwierig. Im folgenden werden einige Daten für die Experimente mit γ -Strahlung gegeben. Für die Dosis sollte ein mittlerer quadratischer Fehler von $\pm 5\%$ nicht zu niedrig sein. Bei den Spektrometernmessungen konnten die Ergebnisse an wiederholt gemessenen stabilen Proben nach Auswechslung des AEG-Hohlraumes gegen den Doppelhohlraum nach Köhnlein und Müller bis auf 2% reproduziert werden, auch nach wochenlangen Zwischenzeiten. Bei der Momentenbestimmung lagen an klar umrissenen Figuren die Abweichungen zwischen 3 und 5% . Die Ablesung der Füllhöhe im Probenröhrchen konnte auf 2% genau erfolgen. Die eigentlichen Schwierigkeiten lagen jedoch in der Möglichkeit des Vorhandenseins von schwer kontrollierbaren systematischen Fehlern. Dies betraf vor allem die Eichung des Sekundärstandards, auf die deshalb besonders viel Mühe verwendet wurde. Die schließlich erzielte Übereinstimmung mit den Messungen in Utrecht (mittlerer quadratischer Fehler $\pm 10\%$) erschien befriedigend. Fehlerhafte Aufzeichnungen des Signals wurden zwar nach Kräften vermieden, und die Spektren stets mit der Methode der "Flächensumme" kontrolliert, aber die Fehler dieser Art sind rechnerisch nicht erfaßt worden. Nicht berücksichtigt, weil schwer zu erfassen, wurde außerdem der Fehler, der durch die Festlegung der endlichen Integrationsgrenzen entstand. Während also der statistische Fehler bei den Spinkonzentrationsmessungen nicht viel mehr als $\pm 10\%$ betragen dürfte, ist mit einem zusätzlichen systematischen Fehler von mehr als 10% (geschätzt $10 - 20\%$) zu rechnen. Die in Abb. 20 und 25 für die N1-Meßpunkte in niederen Dosisbereich angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich darauf, daß die Amplitude der Nebenlinie an der unteren und an der oberen Rauschgrenze gemessen wurde.

III. Ergebnisse.

Bei den Dosis-Effekt-Kurven, wie sie in den folgenden Abbildungen gezeigt werden, ist die Spinkonzentration in Abhängigkeit von der Dosis in doppeltlogarithmischem Maßstab aufgetragen. Eine Kurve, die durch die in Gleichung (10) dargestellte Funktion beschrieben werden kann, wird als "spezielle e-Kurve" bezeichnet. Alle nach Bestrahlung in Helium oder Vakuum aufbewahrten Proben änderten über Zeiten, die den Bestrahlungszeiten vergleichbar waren, ihre Spinkonzentration nicht. Alle Spektren sind als erste Ableitungen der Absorptionskurven aufgezeichnet.

A. Adenin

Abb. 11 zeigt die Dosis-Effekt-Kurven für das Adenin. Durch die nach α -Teilchen-Bestrahlung erhaltenen Meßpunkte kann eine Gerade mit der Steigung eins gezeichnet werden. Die nach γ -Bestrahlung erhaltenen Meßpunkte liegen bei niederen Dosiswerten ebenfalls recht gut auf einer speziellen e-Kurve (I), aber bei höherer Dosis steigt die Spinkonzentration über den anfänglichen Sättigungswert hinaus weiter an mit einer Steigung, die kleiner ist als eins. Wenn man von den im Wiederanstiegsbereich liegenden Meßwerten den anfänglichen Sättigungswert subtrahiert, so erhält man die mit x bezeichneten Punkte. Diesen läßt sich wieder eine spezielle e-Kurve (II) anpassen, so daß sich die gesamte Meßkurve aus zwei speziellen e-Kurven zusammensetzt. Die ESR-Spektren (Abb. 12) sind breit, die Hyperfeinstruktur ist nicht aufgelöst. Die nach α -Teilchen- und nach γ -Bestrahlung erhaltenen Spektren unterscheiden sich nicht wesentlich. Abb. 13 zeigt die Abnahme der Spinkonzentration und der Signalamplitude mit der Zeit nach der Bestrahlung bei zwei mit α -Teilchen bestrahlten Proben unterschiedlicher Anfangskonzentration. In der ersten Zeit nach der Bestrahlung fällt die Spinkonzentration verhältnismäßig rasch ab, bei längerer Lagerungszeit sinkt sie jedoch nur noch sehr langsam. Eine Aufgliederung in einzelne e-Funktionen, die bestimmten Teilspektren zugeordnet werden könnten, ist nicht möglich, denn innerhalb des Meßfehlers kann eine solche Kurve in beliebig viele e-Funktionen zerlegt werden, und die Spektren zeigen nach Lagerung keine auffallenden Veränderungen, liefern also keine Anhaltspunkte für eine Zerlegung.

B. Uracil

Auch bei den Dosis-Effekt-Kurven des Uracils (Abb. 14) zeigt sich der Wiederanstieg und die Zusammensetzung aus zwei speziellen e-Kurven wie beim Adenin beschrieben. Die Uracil-Spektren (Abb. 15) weisen Hyperfeinstruktur auf, aber die auf das Lignit-Signal bezogenen Amplituden aller einigermaßen deutlich in Erscheinung tretenden Linien verändern sich in Abhängigkeit von der Dosis im selben Verhältnis wie die Spinkonzentration. Abb. 13 zeigt die Veränderungen der Spinkonzentration und der (größten) Signalamplitude mit der Zeit nach der Bestrahlung bei zwei mit α -Teilchen bestrahlten Proben unterschiedlicher Anfangskonzentration. Im Gegensatz zum Parallelversuch mit Adenin zeigt sich ein Ansteigen der Signalamplitude in Verbindung mit einem zunächst raschen, bei längerer Lagerung jedoch sehr langsamen Abfall der Spinkonzentration. Die Spektren gingen bei langer Lagerzeit in ein breites Dublett über. Im Hinblick auf die Feststellung der Zahl der beteiligten Komponenten gilt das für Adenin gesagte.

C. Thymin

Die Dosis-Effekt-Kurven für verschieden präpariertes Thymin weichen etwas voneinander ab. (Abb. 16). Dabei scheint weniger das Lösungsmittel eine Rolle zu spielen als die Kristallform. In keinem Fall läßt sich den nach γ -Bestrahlung erhaltenen Meßpunkten eine spezielle e-Kurve anpassen. Durch die nach α -Bestrahlung erhaltenen Meßpunkte ist eine Gerade mit der Steigung eins gezeichnet; aber der untersuchte Dosisbereich ist zu klein, um eine Abweichung von der entsprechenden γ -Kurve zu sichern.

Die Thymin-Spektren, die nach γ -Bestrahlung erhalten wurden, unterscheiden sich für verschieden präparierte Substanzen bei gleicher Dosis (Abb. 17) und ändern sich mit der Dosis innerhalb einer Versuchsreihe mit gleichartig präparierter Substanz. Mit wachsender Dosis werden die Spektren für verschieden präpariertes Thymin einander zunehmend ähnlicher. Oberhalb von 10^7 rad besteht kaum noch ein Unterschied. Abb. 18A zeigt ein Spektrum aus dem oberen Dosisbereich. Die nach Bestrahlung mit α -Teilchen auftretenden Spektren unterscheiden sich von den nach γ -Bestrahlung erhaltenen des in gleicher Weise präparierten Thymins. (Abb. 19).

Bei den dosisabhängigen Änderungen der Spektren innerhalb einer Versuchsreihe mit gleichartig präparierter Substanz können kontinuierliche, nicht gleichmässige Veränderungen einzelner Linien beobachtet werden. Wenn man die Signalamplituden einiger charakteristischer Linien in Thymin-Spektrum in Einheiten des Lignit-Standards misst und auf einheitliche Substanzmenge im Meßhohlraum normiert, so erhält man Dosis-Effekt-Kurven in willkürlichen Einheiten. In Abb. 20 sind solche Dosis-Effekt-Kurven für γ -bestrahlte nadelförmige Thyminkristalle dargestellt. Die Hauptlinien-Kurve (wegen der Bezeichnung der Linien s. Abb. 18A) hat nahezu den gleichen Verlauf wie die zugehörige Kurve der Spinkonzentration in Abb. 16; Nebenlinien- und Mittellinien-Kurve unterscheiden sich erheblich davon. Die Ml-Kurve verläuft in oberen Dosisbereich wie eine spezielle e-Kurve (IIb), in unteren scheint sie davon abzuweichen. Der Vergleich mit den Dosis-Effekt-Kurven des Adenin und Uracil (Abb. 11 und 14) legt die Vorstellung nahe, daß Kurve IIa aus dem Sättigungswert einer Dosis-Effekt-Kurve aufsteigt, die bei sehr kleinen, außerhalb des Meßbereiches liegenden Dosiswerten verläuft. Der Verlauf der Ml-Kurve spiegelt den Sachverhalt wieder, daß die Ml in unteren Dosisbereich stark ausgeprägt erscheint, im mittleren Dosisbereich gegenüber der Hauptlinie sehr zurücktritt, aber dann in oberen Dosisbereich relativ zur Hauptlinie wieder anwächst. Es ist nicht zu erwarten, daß sich die Ml-Kurve in einfacher Weise in spezielle e-Kurven zerlegen läßt, denn sie setzt sich offensichtlich aus Anteilen mehrerer verschiedener Spektren zusammen. (Näheres hierzu unter Abschnitt IV. A.). Bei Thymin in Plättchenform liegen die Verhältnisse nur wenig anders als eben für Thymin in Nadelform beschrieben: Die ab etwa $5 \cdot 10^6$ rad vermessene Ml-Kurve unterscheidet sich nicht bemerkenswert von der für nadelförmiges Thymin. Die Ml-Kurve hingegen verläuft zwischen 10^6 und 10^8 rad oberhalb der für nadelförmiges Thymin, aber die Differenz ist deutlich kleiner als der Unterschied zwischen den zugehörigen Hl-Kurven.

Beim Ausheizen γ -bestrahlter Thymin-Proben zeigt sich eine bemerkenswerte Temperaturresistenz: Temperaturen von $50 - 60^\circ\text{C}$ wurden z.B. für mehr als eine Stunde ohne erkennbare Strukturänderungen an Spektrum vertragen. Abb. 21 zeigt die in Einheiten der Lignit-Signalamplitude gemessenen Hauptlinien-Amplitude einer γ -bestrahlten Thymin-Probe. Bei einer konstant gehaltenen

Temperatur von 160 °C konnten eine zeitliche Abnahme der Spinkonzentration und charakteristische Änderungen am Spektrum beobachtet werden. In Abb. 18 ist das nach dem Ausheizen verbleibende ESR-Spektrum dem ursprünglichen gegenübergestellt. Zum Vergleich ist ein Spektrum von γ -bestrahltem nadelförmigen Thymol aus dem niederen Dosisbereich beigelegt, dessen Ähnlichkeit mit dem Ausheizspektrum augenfällig ist. In Abb. 22 ist in halblogarithmischer Auftragung dargestellt, wie sich die Amplituden von Hauptlinie H1, Mittellinie M1 und Nebenlinie N1 in Abhängigkeit von der Ausheizzeit beim Erhitzen an Luft ändern. Die H1-Ausheiz-Kurve kann in erster Näherung aus zwei e-Funktionen zusammengesetzt werden (Gerade I und II). Die Konzentration der Komponente II nimmt sehr viel rascher ab als die von Komponente I. Die Anteile der Komponenten I und II am ursprünglichen Signal betragen ca. 40% bzw. 60%. Die Abnahme der M1 erfolgt bei höherer Ausheizzeit offensichtlich mit der gleichen Zerfallskonstanten, mit der auch Komponente I der H1-Kurve abnimmt (I und III sind parallel), so daß man annehmen kann, daß beide Geraden den Zerfall desselben Produktes darstellen. Der Verlauf der N1-Kurve kann durch drei nicht sehr genaue Meßpunkte nur angedeutet werden. Die N1-Kurve scheint parallel zur Geraden II zu verlaufen. Die Ausheizkurven sehen anders aus, wenn das Ausheizen in Helium-Atmosphäre erfolgt. (Abb. 23). Die H1-Ausheizkurve (I) sinkt dabei nicht so stark ab wie beim Erhitzen an Luft, und die M1-Ausheizkurve (III) steigt erheblich stärker an.

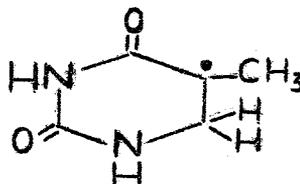
Das Ausheizspektrum (Abb. 18B) kann als Fünf-Linien-Spektrum betrachtet werden. Der Linienabstand beträgt ca. 10 Oerstedt. Es scheint sich dabei um ein einheitliches Spektrum zu handeln, denn beim Ausheizen an Luft ändern sich alle Linien im gleichen Verhältnis, sobald die Konzentration der Komponente II hinreichend klein geworden ist. Die Verhältniszahlen der Hyperfeinstruktur-Komponenten können nicht direkt aus den Signalamplituden abgelesen werden, da die Linien in Vergleich zu ihrem Abstand zu breit sind. Dies führt zu einer Veränderung der Amplituden-Verhältnisse, wovon man sich leicht anhand des Spectra Atlas von Lebedev, Chernikova, Tikhonirova und Voevodskii (1963) überzeugen kann. Führt man jedoch die (einfache) Integration bis zu den jeweiligen Wendepunkten aus, so darf man Werte erwarten, die den wirklichen Verhältniszahlen nahe kommen. Man

findet als Mittelwert von mindestens vier Messungen dieser Art ein Komponenten-Verhältnis von 1,3 : 3,9 : 6.

IV. Deutung und Diskussion.

A. Thymin

Die starken, nicht in gleichen Verhältnis erfolgenden Veränderungen verschiedener Linien im Thymin-Spektrum in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis und bei den Ausheizversuchen auch in Abhängigkeit von der Ausheizzeit zeigen, daß sich das Thymin-Spektrum aus zwei oder mehr Spektren zusammensetzt, die zu verschiedenen Radikalen gehören. Eines dieser Radikale ist zweifelsohne das schon länger bekannte Hydrothymin (HT)-Radikal:



Es entsteht aus einer Thymin-Molekel durch Anlagerung eines H-Radikals in der 6-Position. Die Gesamtbreite des Spektrums beträgt ca. 135 Oersted, der Linienabstand ca. 20 Oersted und die Hyperfeinstruktur-Komponenten stehen näherungsweise in einem Verhältnis von 1:3:5:7:7:5:3:1. Die Nebenlinie N1 und die kleine, bei hoher Bestrahlungsdosis noch weiter außen auftretende Linie (Abb. 18A) können, was Gesamtbreite des Spektrums und Abstand und Größe der Linien betrifft, dem HT-Radikal zugeordnet werden. Die N1 ist - wenigstens bei nicht allzu kleinen Dosiswerten - durch Überlagerung nicht oder nur wenig gestört. Ein zweites Spektrum scheint im Ausheizspektrum (Abb. 18B) vorzuliegen. Da dieses innerhalb des Meßfehlers als einheitliches Spektrum erscheint, werde es einen Radikal X zugeordnet. Bei der Zusammensetzung beider Spektren zum Gesamtspektrum ergibt sich die Hauptlinie H1 in wesentlichen aus additiven Anteilen der verschiedenen Spektren, während die Mittellinie M1 hauptsächlich durch subtraktive Überlagerung zustande kommt. In Abb. 24 ist neben dem gemessenen Spektrum (durchgehende Linie) das angenommene HT-Spektrum skizziert (gestrichelte Linie). Das Differenz-Spektrum (gepunktete Linie) zeigt Ähnlichkeit mit dem Ausheizspektrum, gibt es jedoch in dem Verhältnis von H1- zu M1-Amplitude nicht richtig wieder. Damit das Differenz-Spektrum formgetreu dem Ausheizspektrum entspricht, müßte angenommen werden, daß das HT-Spektrum in inneren Teil größer ist als man aus der N1-Amplitude folgern kann, daß also

aus irgendwelchen, vielleicht apparativen Gründen die NI etwas zu klein in der Amplitude aufgezeichnet ist. Ein Unterschied von nur ein paar mm würde sich bei einem Verhältnis von $7/3$ schon bemerkbar machen. Andererseits könnte auch die Überlagerung eines dritten Spektrums (schwaches Dublett) diesen Effekt bewirken. Wegen dieser Unsicherheit wird in folgenden zwischen HI-Spektrum und NI-Spektrum unterschieden werden.

Für jedes einzelne bei der Bestrahlung gebildete Radikal muß es eine charakteristische Dosis-Effekt-Kurve geben, die die Konzentration des einzelnen Radikals in Abhängigkeit von der Dosis beschreibt. Eine Abschätzung über den Verlauf der einzelnen Dosis-Effekt-Kurven, deren Summe die gemessene ergibt, kann versucht werden. Die HI enthält, wie bereits angeführt, additive Anteile beider Spektren. Da sie nahezu den gleichen Verlauf hat wie die Spinkonzentrationskurve (I in Abb. 20), kann sie durch Anwendung eines in grober Näherung konstanten Faktors in diese umgerechnet werden, so daß für die Abschätzung beide als etwa gleich angesehen werden können. Eine Abschätzung für die NI-Dosis-Effekt-Kurve (II in Abb. 20) kann aus den beim Ausheizen an Luft gewonnenen Kurven erfolgen. Wenn man annimmt, daß beim Ausheizen an Luft der (paramagnetische) Luftsauerstoff mit den Radikalen reagiert, so sollte die zeitliche Abnahme der Radikalkonzentration dem Produkt aus Radikalkonzentration und O_2 -Konzentration proportional sein (Kinetik 2. Ordnung). Da man aber ferner annehmen darf, daß Sauerstoff im Überschuß vorliegt, also die O_2 -Konzentration näherungsweise konstant ist, ergibt sich praktisch eine Kinetik 1. Ordnung, so daß eine Zerlegung der HI-Ausheizkurve, die gleichzeitig ja auch die Abnahme der Spinkonzentration beschreibt, in zwei e-Funktionen (I und II in Abb. 22) sinnvoll erscheint, wobei in Anbetracht der oben erwähnten Unsicherheit offen bleibt, ob Komponente II nicht bei größerer Meßgenauigkeit in noch weitere Komponenten zerlegt werden könnte. I ist wie III dem Ausheizspektrum zugeordnet, II dem NI-Spektrum. Daß die MI bei kurzen Ausheizzeiten zunächst anwächst, erklärt sich zwanglos daraus, daß der die MI verkleinernde Überlagerungsanteil im Gesamtspektrum mit Komponente II sehr viel rascher abnimmt als Komponente I. Daß beim Ausheizen in Helium-Atmosphäre (Abb. 23) die MI so überaus stark anwächst bei gleichzeitig verhältnismäßig geringer Abnahme der HI legt die Vermutung nahe, daß sich

hierbei infolge Sauerstoffmangels in der Hitze das N1-Radikal wenigstens z.T. in das Radikal X umlagert, während beim Parallelversuch an Luft die Umsetzung mit Sauerstoff gegenüber der Umlagerung bevorzugt ist. Für das N1-Spektrum liefert die beim Erhitzen an Luft erhaltene Ausheizkurve einen Anteil an der Gesamtspinkonzentration von ca. 60%. Eine direkte Abschätzung über die N1 allein liefert nur einen Anteil von 5 - 15%, der sichtlich zu klein ist. In Abb. 25 ist die in der geschilderten Weise angepaßte N1-Kurve zusammen mit der Gesamt-Spinkonzentrations-Kurve dargestellt. Die Dosis-Effekt-Kurve für das Ausheizspektrum sollte in Zusammenhang stehen mit der M1-Dosis-Effekt-Kurve. (III in Abb. 20). Unter der Annahme, daß in niederen Dosisbereich hauptsächlich Radikal X vorliegt, kann man die M1-Kurve im unteren Dosisbereich an die Gesamtspinkonzentrationskurve anpassen (Abb. 26), was jedoch nicht unproblematisch ist, da Unterschiede in den Spektren bei sehr kleinen Dosiswerten deutlicher werden. Im höheren Dosisbereich liefert die so angepaßte Kurve zu kleine Werte, da die M1 als Differenzwert erscheint. Die gestrichelt eingezeichnete Linie in Abb. 26 gibt den abgeschätzten wirklichen Verlauf an.

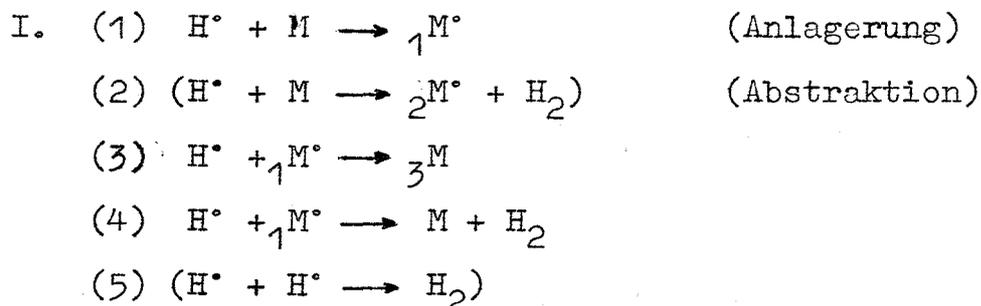
Über die Natur des Radikals X lassen sich folgende Vermutungen anstellen: Das gefundene Verhältnis für die Hyperfeinstruktur-Komponenten von 1,3 : 3,9 : 6 könnte zunächst einer Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit vier äquivalenten Protonen zugeschrieben werden, wobei sich ein Verhältnis von 1:4:6:4:1 ergeben würde. Da das HT-Radikal sich beim Erhitzen unter Sauerstoffausschluß offenbar in das Radikal X umlagern kann, wird man das ungepaarte Elektron des letzteren in der 5- und 6-Position des Thymins vermuten, in deren Nähe vier Protonen zur Verfügung stehen. Wenn man annimmt, daß es sich um ein positives Thymin-Ion handelt, so beträgt nach Rechnungen von Mantione und Pullman (1964) die Spindichte in 5-Position 0,406 und in 6-Position nur 0,125. Für die Wechselwirkung mit den drei Methylprotonen ergibt sich damit gemäß Beziehung (6) eine Hyperfeinstrukturaufspaltung von ca. 10 Oerstedt, während dieselbe Beziehung für das eine Proton in 6-Position eine Aufspaltung von ebenfalls ca. 10 Oerstedt liefert, wenn man eine Verdrehung der zugehörigen CH-Gruppe um einen Winkel von ca. 45° gegenüber der Ringbindungsebene annimmt, die im Bereich des möglichen liegt. Die vier Protonen wären also nur pseudo-

äquivalent; die Aufspaltung stimmt mit der gemessenen überein. Genaue Aussagen hierüber müssen jedoch Untersuchungen an Einkristallen vorbehalten bleiben.

B. Dosis-Effekt-Beziehung.

Die empirisch festgestellte Dosis-Effekt-Beziehung (Gleichung 10) für die Bildung von freien Radikalen bei Bestrahlung, wird, wie schon unter I.B.2. angeführt, dadurch erklärt, daß sich die Radikale nach einer Kinetik 0. Ordnung bilden und nach einer Kinetik 1. Ordnung zerfallen. Die Reaktionen, die sich bei Bestrahlung abspielen, werden zweifelsohne sehr komplexer Natur sein und - exakt betrachtet - nicht nur nach Kinetiken 0. und 1. Ordnung verlaufen.

Für Thymin kann man versuchen, eine einfache Reaktionsreihe aufzustellen. Ganz allgemein wird die Bildung von Wasserstoff-Radikalen bei der Bestrahlung von organischem Material als einer der wichtigsten Prozesse betrachtet. (Braams 1963, Müller 1964a), zumal Cole und Silver (1963) in festen bestrahlten Substanzen H-Radikale auch mit Elektronen-Spin-Resonanz nachweisen konnten und dies bei der Temperatur des flüssigen Heliums auch Patten und Gordy (1964) gelang. Meist ist jedoch die Konzentration an H-Radikalen wegen ihrer Reaktionsfreudigkeit so klein, daß sie bei ESR-Messungen nicht in Erscheinung treten. Speziell für Thymin wird die Bildung des HT-Radikals durch Anlagerung von H-Radikalen erklärt, was in Übereinstimmung ist mit der Beobachtung, daß bei Bestrahlung thyminhaltiger Substanzen in wasserstoffreichem Medium das dem HT-Radikal zugeordnete Oktettspektrum verstärkt auftritt (Gordy, Pruden und Snipes 1965; Pershan u.a. 1964; Heller und Cole 1965). Das gleiche zeigt sich auch bei Bestrahlung von Thymidin gegenüber Thymin, da das Thymidin im Zucker reichlich Wasserstoff enthält. Außerdem wird bei der Bestrahlung von Thymin auch Wasserstoffgas frei (Merwitz 1967), welches sich sehr wahrscheinlich ebenfalls aus H-Radikalen bildet analog zu Vorgängen, wie sie Braams für andere organische Substanzen annimmt. Auf Grund dieser Überlegungen kommt man zu folgender Reaktionsreihe:

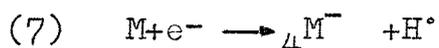


Dabei bedeutet M unverändertes Molekül, ${}_iM$ verändertes Molekül; der Punkt bezeichnet jeweils die Radikalnatur. Unter ${}_1M^\bullet$ stelle man sich das HT-Radikal vor, unter ${}_3M$ das Dihydrothymin. Wegen der stets geringen H-Radikal-Konzentration wird Reaktion (5) ein sehr seltener Prozess sein und ist deshalb in Klammern gesetzt. Von den Reaktionen (1) und (2) sollte nach der Braams'schen Hypothese vor allem Reaktion (2) ablaufen, aber mindestens bei Thymin ist Reaktion (1) sichtlich bevorzugt, da sich - jedenfalls in dem betrachteten Dosisbereich - ein zweites Radikal, das einem durch H-Abstraktion gebildeten zugeordnet werden könnte, nicht in vergleichbarer Menge vorfindet. Diese Reaktion ist deshalb ebenfalls in Klammern gesetzt, was jedoch nicht besagen soll, daß sie ganz ausgeschlossen ist, sondern nur, daß sie in dem betrachteten Dosisbereich gegenüber (1) zurücktritt. Eine direkte Aussage über (3) und (4) erlauben die ESR-Messungen nicht.

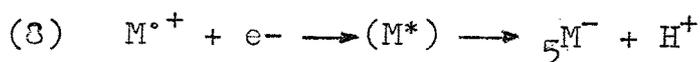
Nunmehr muß man sich fragen, wie die H-Radikale entstehen. Darüber sind die Meinungen geteilt. Nach Platman (1962a, 1962b) entstehen bei der Bestrahlung neben ionisierten und angeregten Molekülen auch in beträchtlichem Ausmaß überangeregte; das sind neutrale Moleküle, die mehr Anregungsenergie besitzen, als der Ionisierungsenergie entspricht. Diese überangeregten Moleküle können entweder in ein Ion und ein Elektron auseinanderbrechen wie bei einer direkten Ionisation oder aber - und dieser Fall wird als häufiger betrachtet - ein hochangeregtes und deshalb besonders reaktives Molekülbruchstück, z.B. ein H-Atom, abdissoziieren. Wenn in einem solchen Prozess H-Radikale abgespalten werden, so müßte ein ebenfalls radikalischer Rest zurückbleiben. Aber durch ESR-Messung wird, wie schon ausgeführt, kein solches Radikal gefunden. Dabei müßte gerade dieses, wenn man den Verbrauch an H-Radikalen an der Menge der gebildeten ${}_1M^\bullet$ und H_2 mißt, in größerer Menge als ${}_1M^\bullet$ vorliegen, um den gesamten Verbrauch von atomarem Wasserstoff zu

decken. Auch beim Thymin, wo der Zucker als Hauptlieferant für die benötigten H-Radikale angesehen wird, kann das entsprechende Radikal nicht in genügender Menge gefunden werden.

Wie oben schon dargestellt wurde, ist außer dem Spektrum des HT-Radikals ein zweites gefunden worden, das dem positiven Thymin-Ion zugeordnet werden kann. Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses läßt sich die Reaktionsfolge (1) - (5) folgendermaßen erweitern. Zunächst wird durch einfache Ionisation ein Radikal $M^{\bullet+}$ (Radikal X) und ein Elektron gebildet, das seinerseits wieder ionisiert und so fort, bis schließlich seine Energie zu Ionisation und Anregung nicht mehr ausreicht. Seine Energie nimmt dann nur noch sehr langsam ab bis auf thermische Energie. Solche Subexcitations-Elektronen (Platzman 1955) können sich an Moleküle anlagern und negative Ionen bilden, die aber in den seltensten Fällen stabil sind (Hart und Platzman 1961). Sie dissoziieren Molekülbruchstücke ab, also etwa H-Radikale:



Möglicherweise spielt bei der Abspaltung von H-Radikalen auch die Neutralisierung von $M^{\bullet+}$ eine Rolle. (Samuel und Magee 1953). Bei der Rekombination eines positiven Ions mit einem Elektron wird die Ionisierungsenergie frei, die, wenn sie nicht schnell dissipiert werden kann, zu einer Abspaltung von Wasserstoff führen kann. Mit einer leichten Abwandlung ergeben sich daraus folgende Reaktionen:



Ein solcher Vorgang würde zu dem Ergebnis passen, daß - falls das Radikal X als positives Thymin-Ion $M^{\bullet+}$ richtig gedeutet ist - dieses Radikal X bei niederer Dosis häufiger auftritt als das HT-Radikal. Bei der Reaktion (8) sind möglicherweise ebenfalls die Subexcitations-Elektronen bevorzugt beteiligt. Es erscheint plausibel, daß diese unter den zahlreich vorhandenen unveränderten Molekülen, mit denen sie nur unter Verbrauch einer Aktivierungsenergie reagieren können, vor allem

die verhältnismäßig wenigen positiven Ionen "finden", so daß die Reaktion (8) mit einer größeren Wahrscheinlichkeit auftritt, als man nach der Menge der Ionen im Verhältnis zur Gesamtzahl der Moleküle erwarten würde.

Aus den Reaktionen (1) - (9) können sich unter geeigneten Einschränkungen Kinetiken vom Typ b (Vgl. Abschnitt I.B.2.) ergeben. Da die genannten Prozesse sicher sehr rasch verlaufen, bleibt die Konzentration an Elektronen und Wasserstoff-Radikalen sehr klein. Solange dann diese Konzentrationen auch in guter Näherung als quasistationär betrachtet werden können, gilt für Dosisbereiche, für die die Konzentration an unveränderten Molekülen M groß ist gegenüber den Konzentrationen aller anderen Reaktionspartner, daß die Bildung der Radikale nach einer Kinetik von pseudo-0. Ordnung verläuft (z.B. Reaktion (1) für das HT-Radikal ${}_1M^\bullet$ und Reaktion (6) für das positive Thymin-Ion M^+), während gleichzeitig eine Abnahme der Radikale nach einer Kinetik von pseudo-1. Ordnung vor sich geht (z.B. Reaktion (3) und (4) für das DHT-Radikal ${}_1M^\bullet$ und Reaktion (8) für das positive Thymin-Ion M^+), wie es gemäß Abschnitt I.B.2 zu erwarten ist. Für hohe Dosis-Werte, für die die Konzentration an unveränderten Molekülen M nicht mehr als konstant gelten kann, ist auch für die Reaktion (1) eine Kinetik 1. Ordnung anzusetzen. Die zugehörigen Differentialgleichungen lauten

$$d[{}_1M^\bullet]/dD = k_0 [M] - k_1 [{}_1M^\bullet], \quad d[M]/dD = -k_0 [M]$$

woraus sich die Lösung ergibt

$$(18) \quad [{}_1M^\bullet] = k_0 [M_0] e^{-k_0 D} / (k_0 + k_1)$$

Gleichung (18) ist eine monoton fallende Funktion, in die die Dosis-Effekt-Kurven bei genügend hoher Dosis übergehen sollten. Tatsächlich zeigen auch verschiedene Messungen vor allen Dingen an Glycin (Rotblat und Simmons 1963b; Henriksen 1966), daß bei sehr hoher Dosis die Spinkonzentration jenseits des Sättigungsplateaus wieder abnimmt. Der Fall einer Kinetik, bei der die H-Radikal-Konzentration nicht mehr als konstant betrachtet werden kann, ist rechnerisch nicht so einfach zu erfassen.

Ein Wiederanstieg der Spinkonzentration jenseits des Sättigungsplateaus ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Das mag seinen Grund darin haben, daß die Dosis-Effekt-Kurven der vielfältig untersuchten Aminosäuren erst bei verhältnismäßig hoher Spinkonzentration und/oder bei sehr hoher Dosis einen Sättigungswert erreichen. Für die bei relativ niedrigen Dosis- und Spinkonzentrationswerten sättigenden Nukleinsäurebasen Adenin und Uracil sind Dosis-Effekt-Kurven in hohem Dosisbereich unseres Wissens bisher nicht aufgenommen wurden.

Wenn eine Dosis-Effekt-Kurve wie beim Uracil und Adenin sich aus zwei speziellen e-Kurven zusammensetzt, so kann man als einfachsten Fall der Deutung annehmen, daß es sich um zwei verschiedene Radikale handelt, deren jedes nach eigener Kinetik vom Typ b (Abschnitt I.B.2.) gebildet und abgebaut wird. Wo die Zusammensetzung aus zwei speziellen e-Kurven so deutlich ist wie z.B. beim Uracil, sollte am Gesamtspektrum sichtbar sein, daß und wie sich die überlagerten Einzelspektren in Abhängigkeit von der Dosis ändern. Aber dergleichen ist nicht zu beobachten; die Amplituden der einzelnen Linien im Uracil-Spektrum ändern sich mit der Dosis genauso wie die Gesamtspinkonzentration. Auch bei der M1-Dosis-Effekt-Kurve des Thymin (Abb. 26) weist die außerordentliche Ähnlichkeit des Ausheizspektrums mit den Spektren im niederen Dosisbereich (Abb. 13) darauf hin, daß es sich um dasselbe Radikal handelt, obgleich die Meßpunkte ganz sicher nicht auf derselben speziellen e-Kurve liegen.

C. G-Werte.

Die für die untersuchten Substanzen gefundenen Radikalausbeuten G_0 sind - soweit aus speziellen e-Kurven ablesbar - zusammen mit den zugehörigen Werten für D_0 und C_∞ in Tabelle 1 aufgeführt. Im folgenden werden die in dieser Arbeit nach γ -Bestrahlung gefundenen G_0 -Werte mit denen anderer Autoren verglichen. Dabei sind die ersten Messungen dieser Art, die ohne Berücksichtigung der dosisabhängigen Sättigung der Spinkonzentration vorgenommen wurden, nicht einbezogen worden. Der für Adenin I gefundene G_0 -Wert von 0,6 erscheint gegenüber Angaben von Köhnlein und Müller (1964) und Henriksen (1963), die beide 0,1 fanden, sehr hoch, während der Wert für Uracil I (0,6) nicht allzusehr von dem von Köhnlein und Müller (1964) angegebenen (0,8) ab-

	THYMIN			URACIL		ADENIN		
	I	IIa	IIb	I	II	I	II	
G_0 -Werte [spins/100 eV]	0,43		0,09	0,56	0,015	0,60	0,01	γ
D_0 [10^6 rad]	0,75		40	0,28	~ 80	0,55	~ 180	
Sättigungskonzentration C_∞ [10^{17} spin/g]	2	~ 0,15	25	1	~ 9	2,2	~ 12	
Anzahl Molekeln/spin bei Sättigung [10^3]	23,9	~ 319	1,9	53,8	~ 6	20,2	~ 3,7	
G_0 -Werte [spins/100 eV]	0,21			0,080		0,095		α
G_γ / G_α	2		0,425	7	0,18	6,3	0,11	

Tabelle 1 Zusammenstellung einiger charakteristischer Größen, die sich aus den Dosis-Effekt-Kurven von Thymin, Uracil und Adenin entnehmen lassen.

Die römischen Zahlen bezeichnen für die γ -Bestrahlungen die speziellen e-Kurven, aus denen die angegebenen Werte abgelesen wurden. (Vgl. Adenin Abb. 11; Uracil Abb. 14; Thymin Abb. 25). G_0 ist der Anfangs-G-Wert, bezogen auf die betreffende spezielle e-Kurve.

weicht. Der G-Wert, den Ormerod (1965) für Thymin bei Dosiswerten von weniger als 1 Mrad gemessen hat (0,4), entspricht dem in dieser Arbeit angegebenen Wert für Thymin I (0,43). Köhnlein und Müller (1964) die in einem höheren Dosisbereich gemessen haben, fanden einen G-Wert (0,1), der mehr mit dem Wert für Thymin IIb in Übereinstimmung ist. Henriksen (1963) fand auch für eine Dosis von weniger als $4,5 \cdot 10^5$ rad einen Wert von 0,1 für Thymin. Für die nach α -Teilchen-Bestrahlung gefundenen G-Werte gibt es keine Vergleichsmöglichkeiten.

Zusammenfassung.

Bei den Nukleinsäurebasen Thymin, Uracil und Adenin wurde die nach Bestrahlung mit ^{60}Co - γ -Strahlung und ^{210}Po - α -Teilchen in feinkristallinen Pulvern bei Zimmertemperatur gebildete Anzahl der Radikale mit den Methoden der Elektronen-Spin-Resonanz in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis gemessen. Die für ^{60}Co - γ -Strahlung in einem zuvor nicht in diesem Umfang erfaßten Dosisbereich zwischen ca. 10^5 und 10^9 rad sich ergebenden Dosis-Effekt-Kurven ließen sich für keine der drei untersuchten Substanzen durch eine einfache spezielle e-Funktion (Gleichung 10) beschreiben, obwohl dies bei den meisten bisher veröffentlichten Messungen an anderen Biochemikalien möglich gewesen war. Die für Adenin und Uracil gefundenen Dosis-Effekt-Kurven, die einen Wiederanstieg der Spinkonzentration jenseits des Sättigungsplateaus zeigten, konnten als Summe zweier spezieller e-Funktionen dargestellt werden. Beim Uracil, bei dem im Gegensatz zu Adenin die Spektren Hyperfeinstruktur aufwiesen, änderten sich alle im Spektrum deutlich in Erscheinung tretenden Linien in Abhängigkeit von der Dosis im gleichen Verhältnis, was als Hinweis darauf gewertet wurde, daß die beiden überlagerten speziellen e-Funktionen nicht zwei verschiedenen Radikalen zugeordnet werden können. Für Thymin zeigten die Untersuchungen der in Abhängigkeit von der Dosis auftretenden spektralen Veränderungen in Verbindung mit Ausheizversuchen, daß beim Bestrahlen mindestens zwei verschiedene Radikale gebildet werden. Das eine davon ist das schon bekannte Dihydrothymyl-Radikal, während das andere bislang nicht identifiziert worden war. Auf Grund der in dieser Arbeit gefundenen Zusammenhänge kann es als positives Thymin-Ion angesehen werden. Dieses Thymin-Kation wurde in einem Dosisbereich zwischen etwa 10^5 und 10^6 rad

in weit größerer Quantität gefunden als das Dihydrothymyl-Radikal, welches erst bei höherer Dosis deutlicher in Erscheinung trat. Es erwies sich damit, daß das häufig geübte Verfahren, die in hohem Dosisbereich gewonnenen Ergebnisse auf den niederen Dosisbereich zu übertragen, mindestens für Thymin nicht zulässig ist. Für beide Thymin-Radikale wurde der Verlauf der zugehörigen Dosis-Effekt-Kurven getrennt voneinander angegeben. Dabei zeigte sich, daß die für das Thymin insgesamt gemessene, nicht durch eine einfache spezielle e-Funktion beschreibbare Dosis-Effekt-Kurve sich aus zwei "Wiederanstiegskurven" zusammensetzt, wie sie einzeln auch für Adenin und Uracil auftraten. Die G-Werte wurden für beide Radikale getrennt aus den zugeordneten Dosis-Effekt-Kurven bestimmt. Die von anderen Autoren berichteten unterschiedlichen Ausbeuten ließen sich in einigen Fällen mit der gemessenen Dosisabhängigkeit des G-Wertes erklären.

Literaturverzeichnis

- Bernal, J., Rieger, P.H. und Fraenkel, G.K.: Electron spin resonance of azulene anion radicals. J. Chem. Phys. 37, 1489 (1962)
- Braams, R.: A mechanism for the direct action of ionizing radiations. Nature 200, 752 (1963)
- Bresch, C.: Klassische und molekulare Genetik. Springer, Heidelberg (1964)
- Casteleijn, G., Depireux, J. und Müller, A.: Electron-spin-resonance study of radiation-induced radicals in aromatic and aliphatic amino acids and peptides. Int. J. Rad. Biol. 8, 157 (1964)
- Cole, T. und Silver, A.H.: Production of hydrogen atoms in teeth by X-irradiation. Nature 200, 700 (1963)
- Duchesne, J. und Van de Vorst, A.: Origine de la radiorésistance des acides nucléique en phase solide. Bull. Acad. Roy. Belg. 7, 778 (1965)
- Ehrenberg, A., Ehrenberg, L. und Löfroth, G.: Thymidine-like electron spin resonance spectra in gamma-irradiated deoxyribonucleic acid. Nature 200, 376 (1963)
- Evans, R.D.: The Atomic Nucleus, McGraw Hill, New York (1955)
- Fessenden, R.W. und Schuler, R.H.: Electron spin resonance studies of transient alkyl radicals. J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963)
- Gordy, W., Smith, W.V., Trambarulo, R.F.: Microwave Spectroscopy. John Wiley & Sons, New York (1953)
- Gordy, W., Pruden, B. und Snipes, W.: Some radiation effects on DNA and its constituents. Proc. Nat. Acad. Sci. 53, 754 (1965)
- Gray, L.H.: The ionizing method of measuring neutron energy. Proc. Cambridge Phil. Soc. 40, 72 (1944)
- Hart, E.J. und Platzman, R.L.: Radiation Chemistry. In "Mechanisms in Radiationbiology", Bd. I, S. 93. Academic Press USA (1961)

- Heller, H.C. und Cole, T.: The reaction of hydrogen atoms with thymine and DNA. Proc. Nat. Acad. Sci. 54, 1486 (1965)
- Heller, C. und McConnell, H.M.: Radiation damage in organic crystals. II. Electron spin resonance of $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$ in β -succinic acid. J. Chem. Phys. 32, 1535 (1960)
- Henriksen, T.: Electron spin resonance studies on the formation and properties of free radicals in irradiated sulfur-containing substances. Universitetsforlaget, Oslo Norway (1963)
- Henriksen, T.: Production of free radicals in solid biological substances by heavy ions. Rad. Res. 27, 676 (1966)
- Herak, J.N. und Gordy, W.: Free radicals formed by hydrogen atom bombardement of the nucleic-acid bases. Proc. Nat. Acad. Sci. 54, 1287 (1965)
- ICRU. Report of the International Commission on Radiological Units and Measurements. Handbook 78, United States Department of Commerce, National Bureau of Standards (1959)
- Ingram, D.J.E.: Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies. London, Butterworths (1956)
- Ingram, J.E.: Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance. London, Butterworths (1958)
- Köhnlein, W.: Untersuchungen zur Absolutbestimmung der Anzahl freier Radikale im Elektronen-Spin-Resonanz-Spektrometer. Dissertation, Universität Heidelberg (1962)
- Köhnlein, W. und Müller, A.: Ein Doppelhohlraum für Präzisionsmessungen der Konzentration freier Radikale, Z. Naturforschg. 15 b, 138 (1960)
- Köhnlein, W. und Müller, A.: Quantitative E.S.R.-measurements of radiation-induced radicals in nucleic-acid bases and pentoses. Int. J. Rad. Biol. 8, 141 (1964)
- Krsmanović-Simić, D., Van de Vorst, A. und Richir, M.: Influence de la denaturation thermique sur le rendement radiolytique de l'acide déoxyribonucleique en phase solide. Int. J. Rad. Biol. 11, 171 (1966)
- Lacroix, M., Williams-Dorlet, C.: Sur les radicaux libres induits dans la thymidine tritiée ou irradiée par les rayonnements X et γ . C.R. Acad. Sc. Paris 259, 1771 (1964)

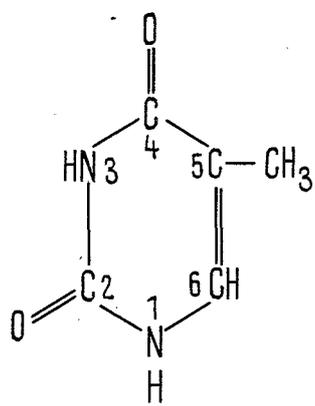
- Lea, D.: Actions of Radiations on Living Cells. University Press Cambridge (1946)
- Laederich, T. und Traynard, P.: Nouvelle méthode de préparation et de purification du diphényl-1,1-picryl-2-hydrazyl. Compt. Rend. (Paris) 254, 1826 (1962)
- Lebedev, Y.S., Chernikova, D.M., Tikhomirova, N.N., Voevodskii, V.V.: Atlas of Electron Spin Resonance Spectra. Consultants Bureau, New York (1963)
- Low, W.: Paramagnetic Resonance in Solids. In "Solid State Physics", Suppl. 2, Academic Press, New York (1960)
- Lyons, J.A. und Watson, W.F.: Preparation of diphenylpicrylhydrazyl. J. Polym. Sci. 18, 141 (1955)
- Mantione, M.J. und Pullman, B.: Sur le mécanisme de la photodimérisation de la thymine. Biochim. Biophys. Acta, 91, 387, (1964)
- McConnell, H.M. und Chesnut, D.B.: Theory of isotropic hyperfine interaction in π -electron radicals. J. Chem. Phys. 28, 107 (1958)
- McLaclan, A.D., Dearman, H. und Lefebvre, R.: Theory of hyperfine interactions in aromatic radicals. J. Chem. Phys. 33, 65 (1960)
- Merwitz, O.: private Mitteilung. Vorgesehen als Dissertation, TH Karlsruhe (1967)
- Müller, A.: Observations on X-ray-induced radicals in whole bacteriophage and phage nucleic acid. Int. J. Rad. Biol. 6, 137 (1963)
- Müller, A.: Spektrographische Untersuchungen mittels paramagnetischer Elektronenresonanz über die Wirkung ionisierender Strahlen auf elementare biologische Objekte. In "Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mathem. Naturw. Klasse, Mainz, Jg. 1964, 139 (1964a)
- Müller, A.: Quantitative E.S.R.-measurements of radiation-induced radicals in nucleotides. Int. J. Rad. Biol. 8, 131 (1964b)

- Müller, A.: Radiation-produced electron spin resonance signals in nucleic acids. In "Electron Spin Resonance and the Effect of Radiation on Biological Systems". (ed. W. Snipes) S. 29, National Academy of Sciences, Washington (1966)
- Müller, A.: The formation of radicals in nucleic acids, nucleoproteins and their constituents by ionizing radiations. In "Progress in Biophysics and Molekular Biology", Bd. 17 (eds. J.A.V. Butler und H.E. Huxley) Pergamon Press, Oxford (1967)
- Müller, A. und Köhnlein, W.: Quantitative E.S.R.-measurements of radiation-induced radicals in nucleosides. Int. J. Rad. Biol. 8, 121 (1964)
- Müller, A., Schanbra, P.E. und Pietsch, E.: Comparative E.S.R.-measurements of radical production in amino acids by ^{210}Po alpha- and ^{60}Co gamma-radiation. Int. J. Rad. Biol. 7, 587 (1963)
- Müller, A. und Zimmer, K.G.: Einige Anwendungsmöglichkeiten der Mikrowellenspektroskopie in der quantitativen Strahlenbiologie. Strahlentherapie 109, 12 (1959)
- Neufeld, J. und Snyder, W.S.: Estimates of energy dissipation by heavy charged particles in tissue. In "Selected Topics in Radiation Dosimetry" IAEA, Vienna (1961)
- NMR and EPR Spectroscopy. Varian Associates, Pergamon Press (1960)
- Ormerod, M.G.: Free-radical formation in irradiated deoxyribonucleic acid. Int. J. Rad. Biol. 9, 291 (1965)
- Pake, G.E.: Paramagnetic Resonance. In "Frontiers in Physics Series", W.A. Benjamin, Inc. New York (1962)
- Patten, R.A. und Gordy, W.: Electron spin resonance investigations of radiation-induced free radicals in DNA and RNA at low temperatures: Effects of water. Nature 201, 361 (1964)
- Pershan, P.S., Shulman, G.B., Wyluda, B.J. und Eisinger, J.: Electron spin resonance of irradiated DNA. Physics, 1, 163 (1964)
- Platzman, R.L.: Subexcitation electrons. Rad. Res. 2, 1 (1955)
- Platzman, R.L.: Superexcited states of molecules, and the primary action of ionizing radiation. Vortex 23, (1962a)
- Platzman, R.L.: Superexcited states of molecules. Rad. Res. 17, 419 (1962b)

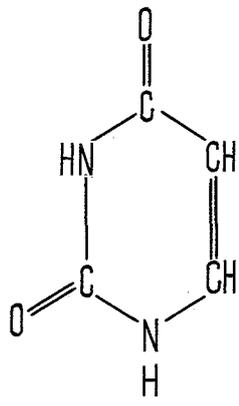
- Porrier, R.H. und Bennington, F.: The chemistry of hydrazyl free radicals. III. Further evidence of the contribution of α -groups toward the stabilisation of α, α -disubstituted- β -picrylhydrazyl free radicals, J. Org. Chem. 19, 1157 (1954)
- Porrier, R.H., Kahler, E.J. und Bennington, F.: The chemistry of hydrazyl free radicals. I. Spectrometric evidence on the structure of α, α -diphenyl- β -picrylhydrazyl and α, α -diphenyl- β -picryl- β -oxyhydrazyl. J. Org. Chem. 17, 1437 (1952)
- Pruden, B., Snipes, W. und Gordy, W.: Electron spin resonance of an irradiated single crystal of thymidine. Proc. Nat. Acad. Sci. 53, 917 (1965)
- Rotblat, J. und Simmons, J.A.: Dose-response relationship in the yield of radiation-induced free radicals in amino acids. Phys. Med. Biol. 7, 489, (1963a)
- Rotblat, J. und Simmons, J.A.: Electron spin resonance studies of thermal effects in irradiated amino acids. Phys. Med. Biol. 7, 499 (1963b)
- Rothe, R.: Höhere Mathematik, Teil III. Teubner, Leipzig, S. 102, (1954)
- Salovey, R., Shulman, R.G. und Walsh W.M.Jr.: Electron spin resonance of irradiated DNA. J. Chem. Phys. 39, 839 (1963)
- Samuel, A.H. und Magee, J.L.: Theory of radiation chemistry. II. Track effects in Radiolysis of water. J. Chem. Phys. 21, 1080 (1953)
- Schoffa, G.: Elektronenspinresonanz in der Biologie. Braun, Karlsruhe (1964)
- Slichter, C.P.: Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, London (1964)
- Snipes, W. und Horan, P.K.: Elektron spin resonance studies of free radicals turnover in gamma-irradiated single crystals of alanine. In Druck (1966)
- Van de Vorst, A. und Krsmanović-Simić, D.: Sur la localisation des radicaux libres induits par le rayonnement ionisant dans l'acide déoxyribonucléique en phase solide. C.R. Acad. Sc. Paris, 262, 2283 (1966)

- Whaling, W.: The energy loss of charged particles in matter.
Physical Handbook XXXIV, 193 (1958)
- Zimmer, K.G., Ehrenberg, L. und Ehrenberg, A.: Nachweis lang-
lebiger magnetischer Zentren in bestrahlten biologischen
Medien und deren Bedeutung für die Strahlenbiologie.
Strahlentherapie 103, 3 (1957)
- Zimmer, K.G.: Studies on Quantitative Radiation Biology.
Edinburgh, Oliver & Boyd (1961)
- Zimmer, K.G., Köhnlein, W., Hotz, G. und Müller, A.:
Elektronen-Spin-Resonanz in bestrahlten Bakteriophagen und
deren Bestandteilen. I. Mitteilung. Strahlentherapie 120,
161 (1963)
- Zimmer, K.G. und Müller, A.: New light on radiation biology from
electron spin resonance studies. In "Current Topics in
Radiation Research". I. (eds. M. Ebert und A. Howard) S.1
North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1965)

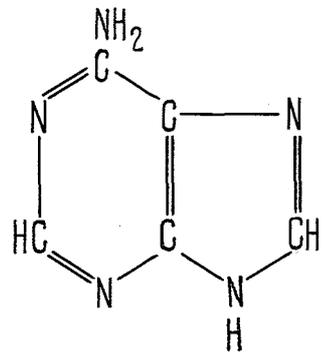
- Abb. 1 (a) Nukleinsäurebasen Thymin, Uracil und Adenin.
(b) Stück einer Einstrang-DNS.
(c) Wasserstoffbrückenbindung zwischen Adenin und Thymin,
wie sie in der DNS auftritt.



Thymin

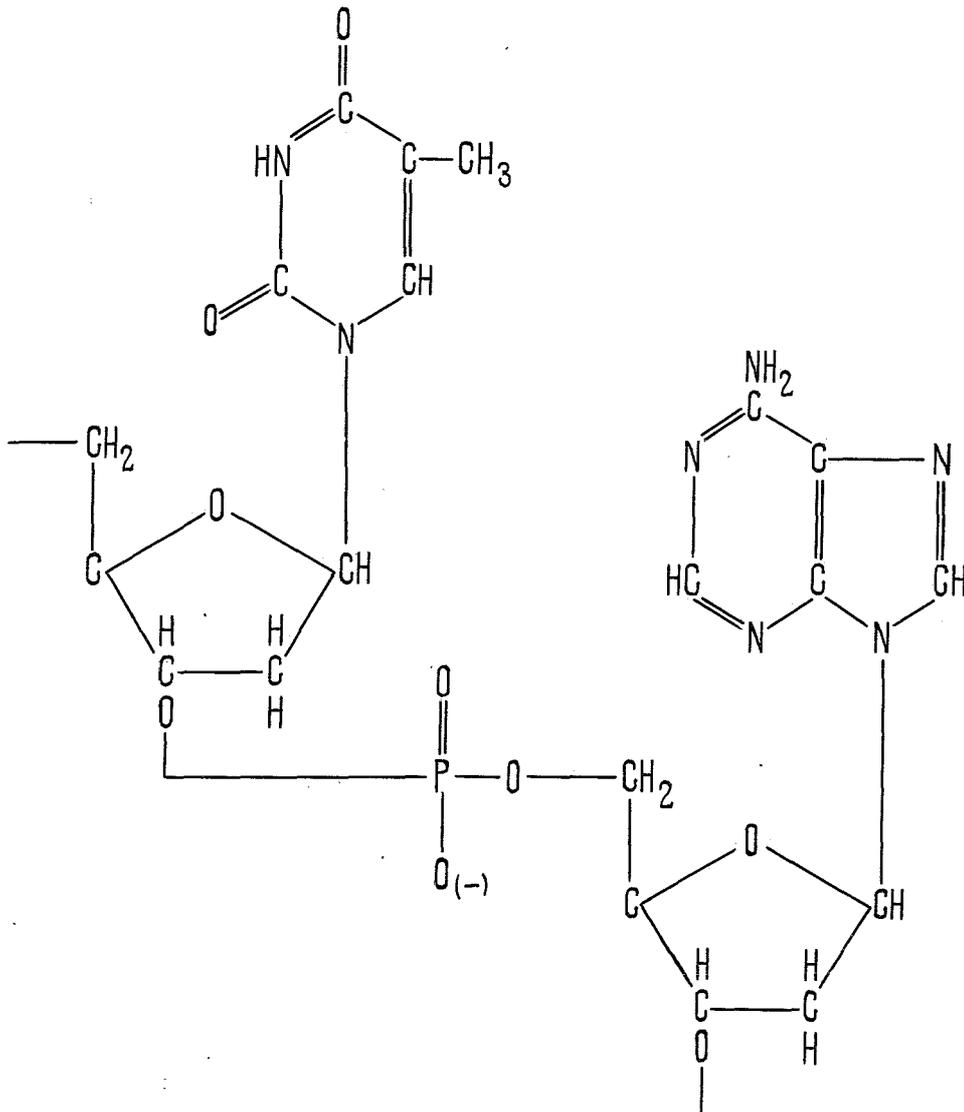


Uracil

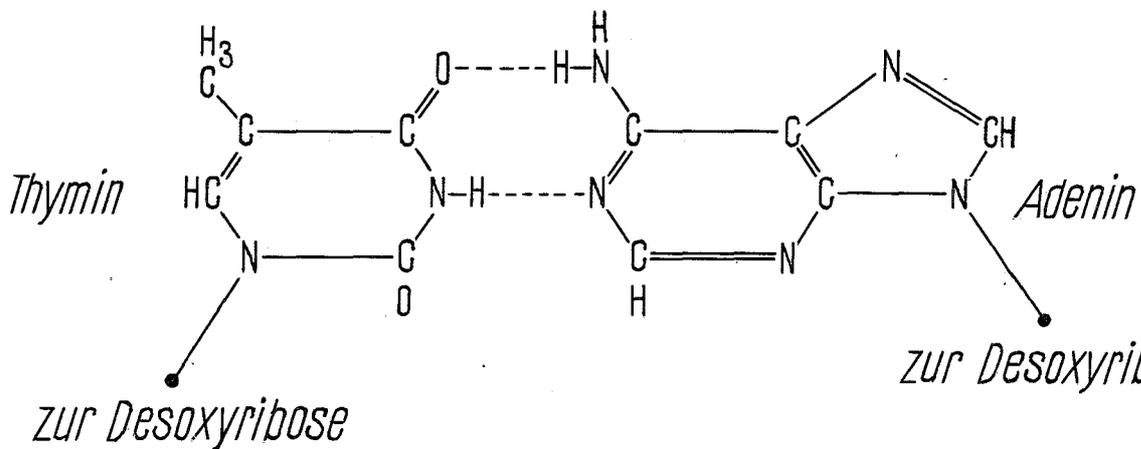


Adenin

(a)



(b)

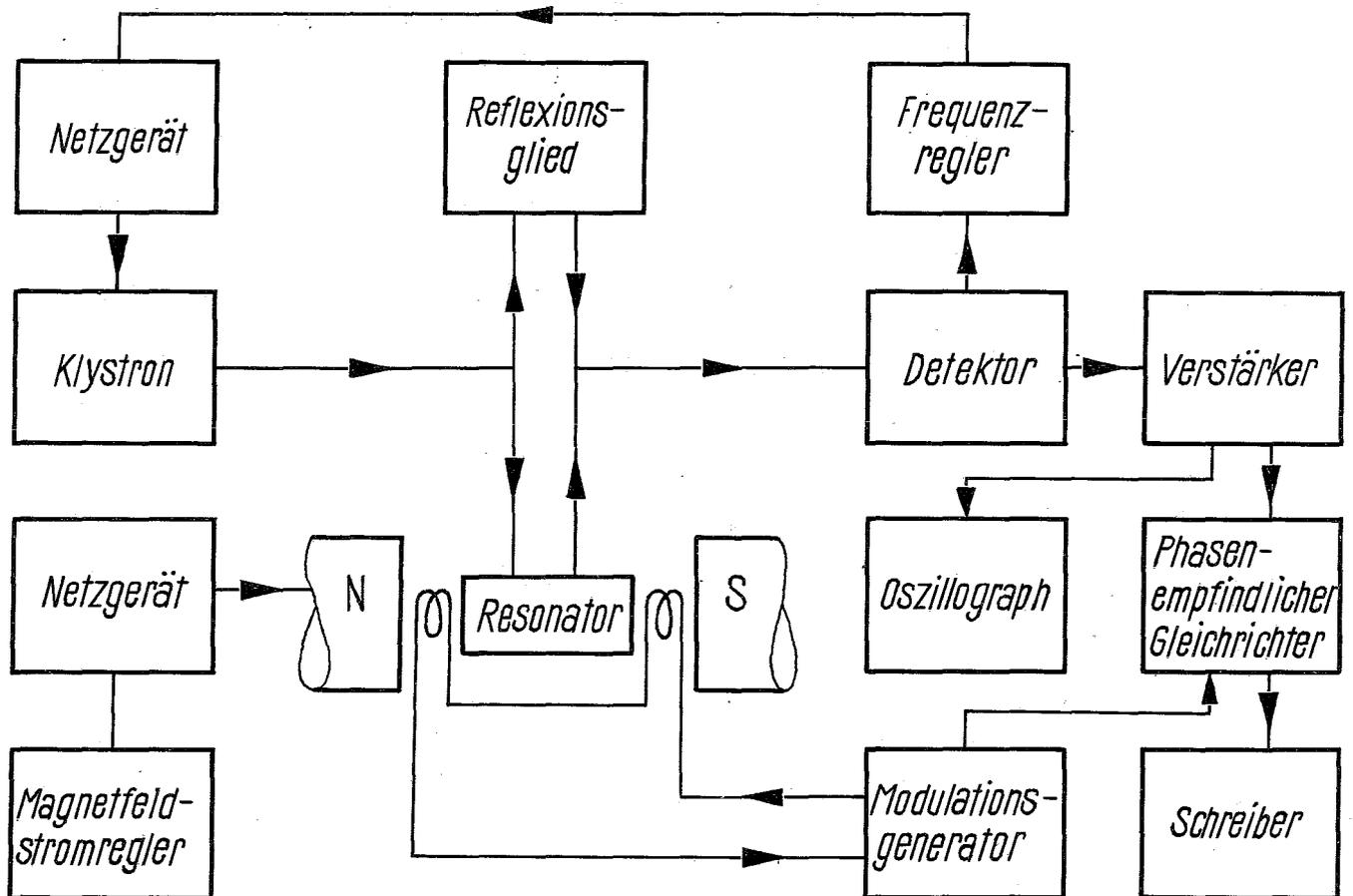
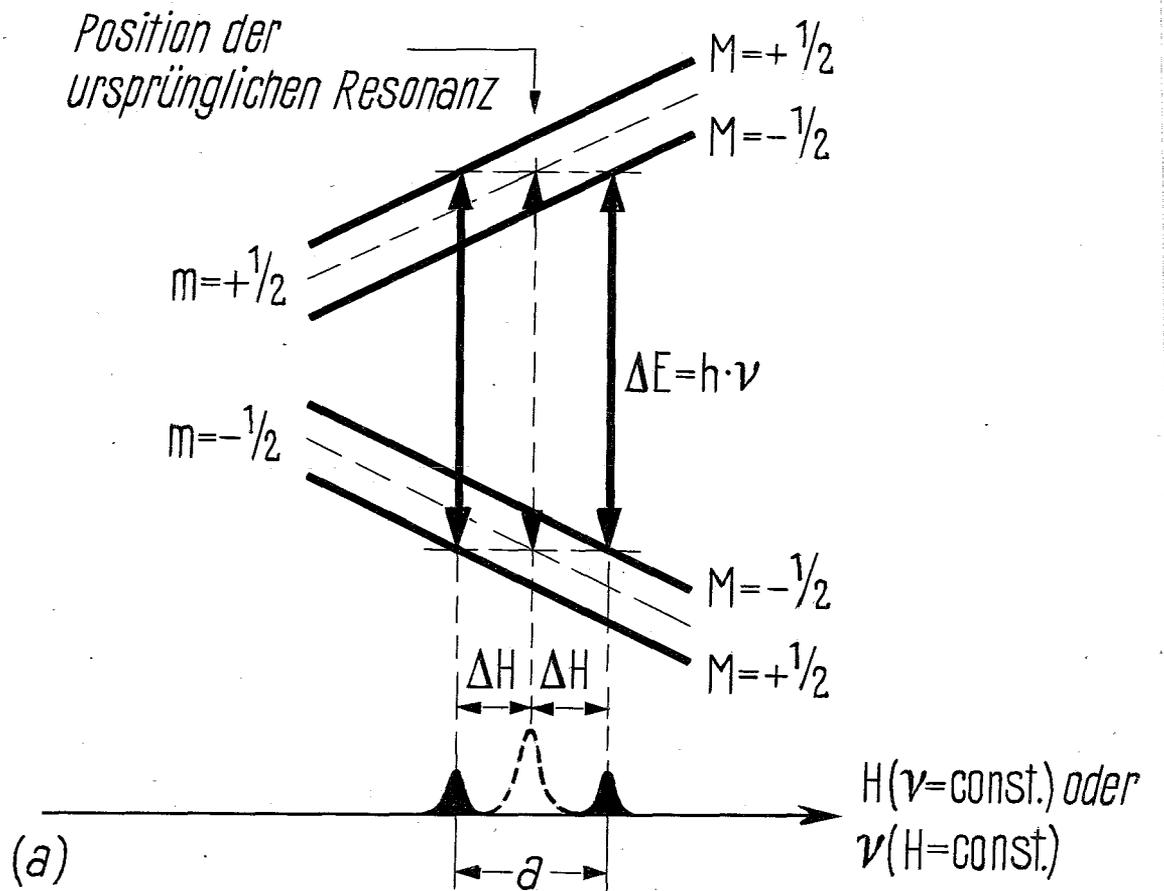


(c)

Abb. 2 (a) Zur Entstehung der Hyperfeinstruktur

M magnetische Kernquantenzahl, m magnetische Elektronen-
Quantenzahl, H Magnetfeldstärke, ν Strahlungsfrequenz,
a Hyperfeinstrukturaufspaltung

(b) Blockdiagramm eines Elektronen-Spin-Resonanz-Spektro-
meters.



(b)

Abb. 3 Atomarer Energieverlust für α -Teilchen in Thymin, Uracil und Adenin in Abhängigkeit von der Teilchen-Energie bzw. Teilchengeschwindigkeit.

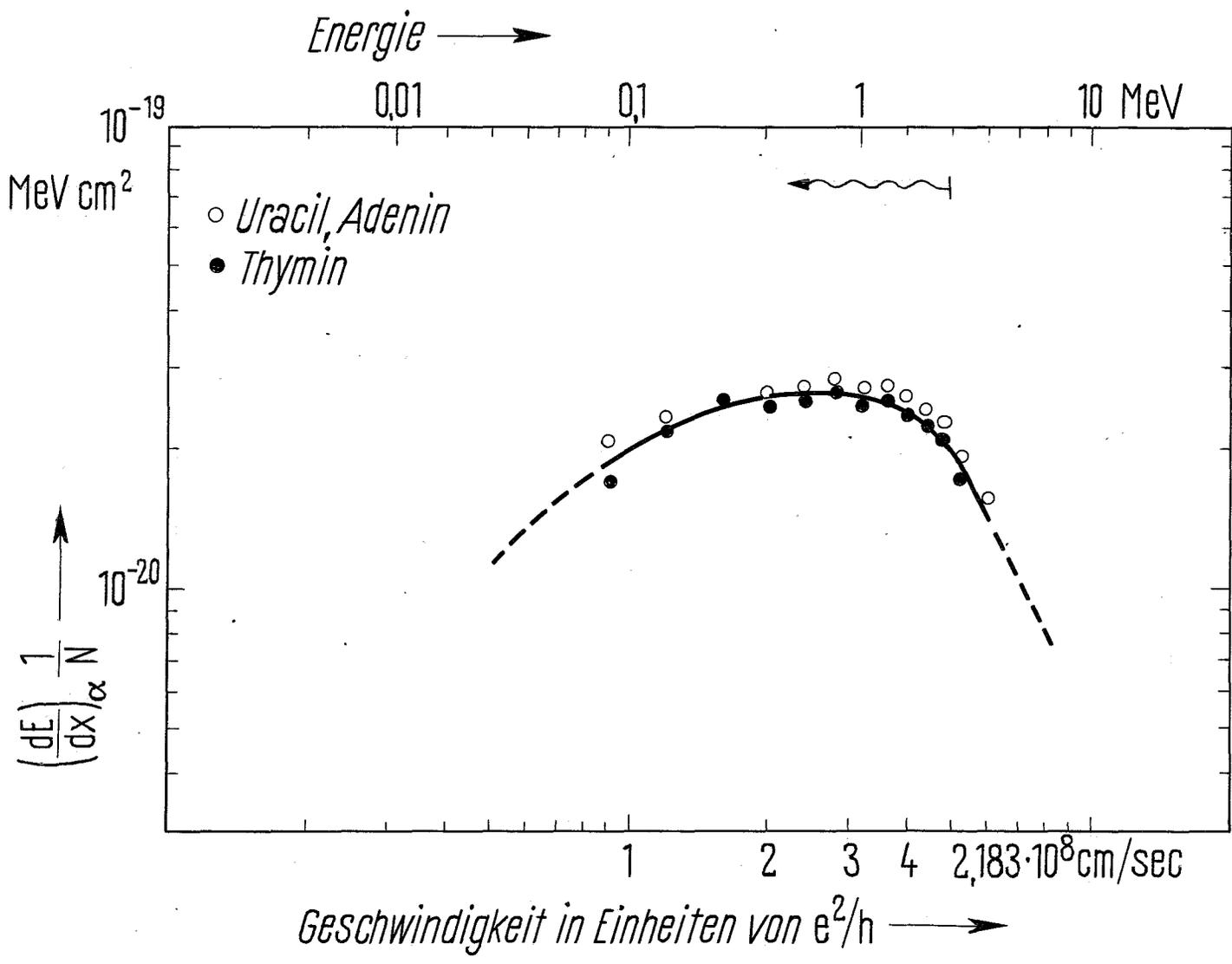
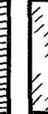


Abb. 4 Versuchsanordnung für die Bestrahlung mit α -Teilchen.

Q	α -Teilchen-Quelle	T	Bestrahlungstopf
H	Quellenhalter	M	rotierender Magnet
G	Gehäuse	S	Transportscheibe
BP	Blendenplatte	F	Fenster
BE	Blendeneinsatz	K	Bestrahlungskammer
B	Blende		

Bei V schließt sich ein abnehmbarer Vorratsbehälter an, der bis zu fünf Bestrahlungstöpfchen faßt.

Von A aus kann ein Hebel in der Bestrahlungskammer bedient werden, durch den das Bestrahlungstöpfchen unmittelbar bis unter die Blende angehoben werden kann. Er ist der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.

-  Messing
-  Messing vernickelt
-  Aluminium
-  Nickel
-  Teflon
-  Stahl
-  Glas
-  Polystyrol

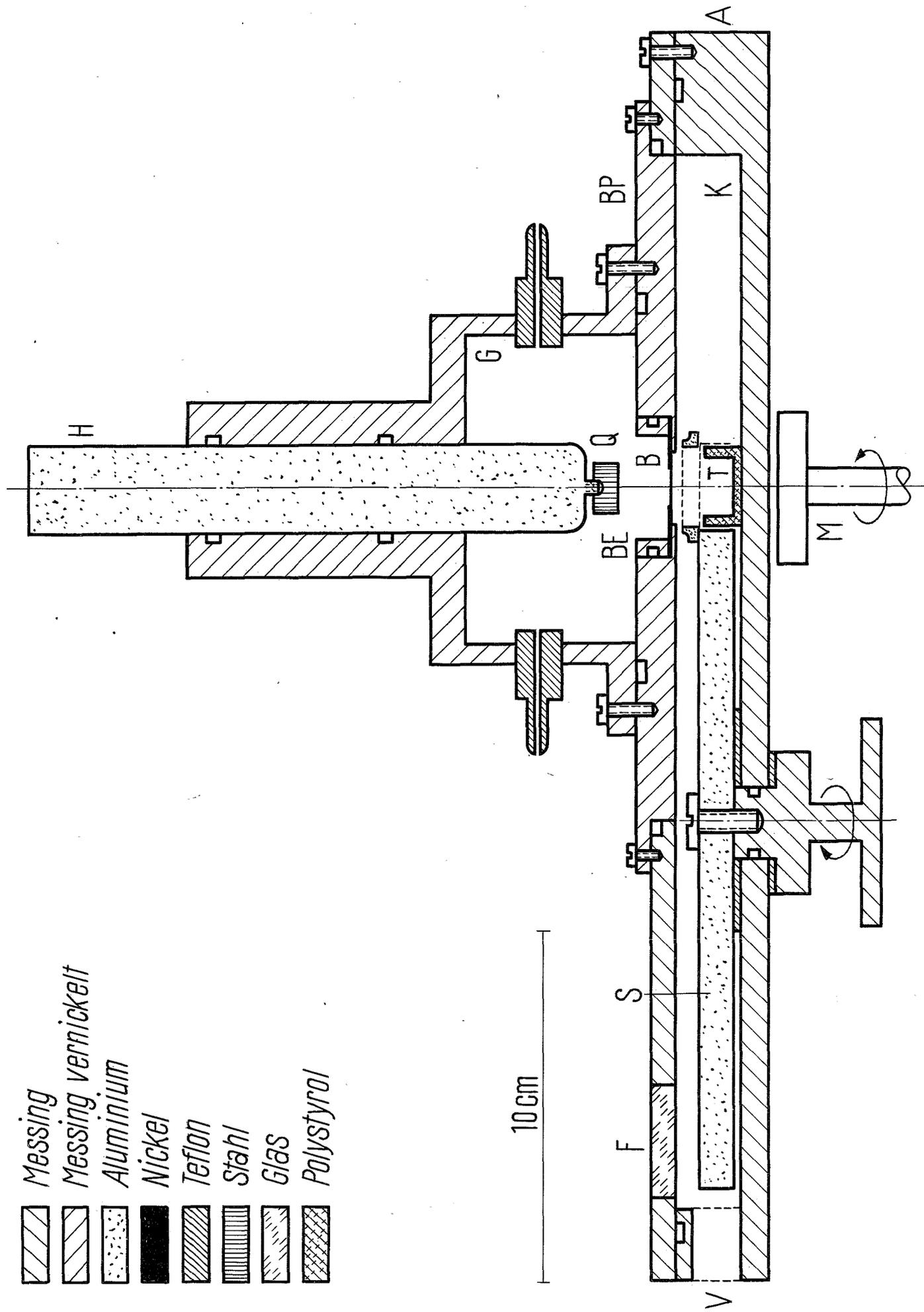


Abb. 5 Vergrößerte Darstellung der Anordnung von α -Teilchen-Quelle und Bestrahlungstopf. (Ausschnitt aus Abb. 1)

Q α -Teilchen-Quelle	B Blende
Po Poloniumschicht	Ni Nickelfolie
P Platinringe	T Bestrahlungstopf
F Edelstahlfolie	R Führungsring
BP Blendenplatte	S Transport-Scheibe
BE Blendeneinsatz	

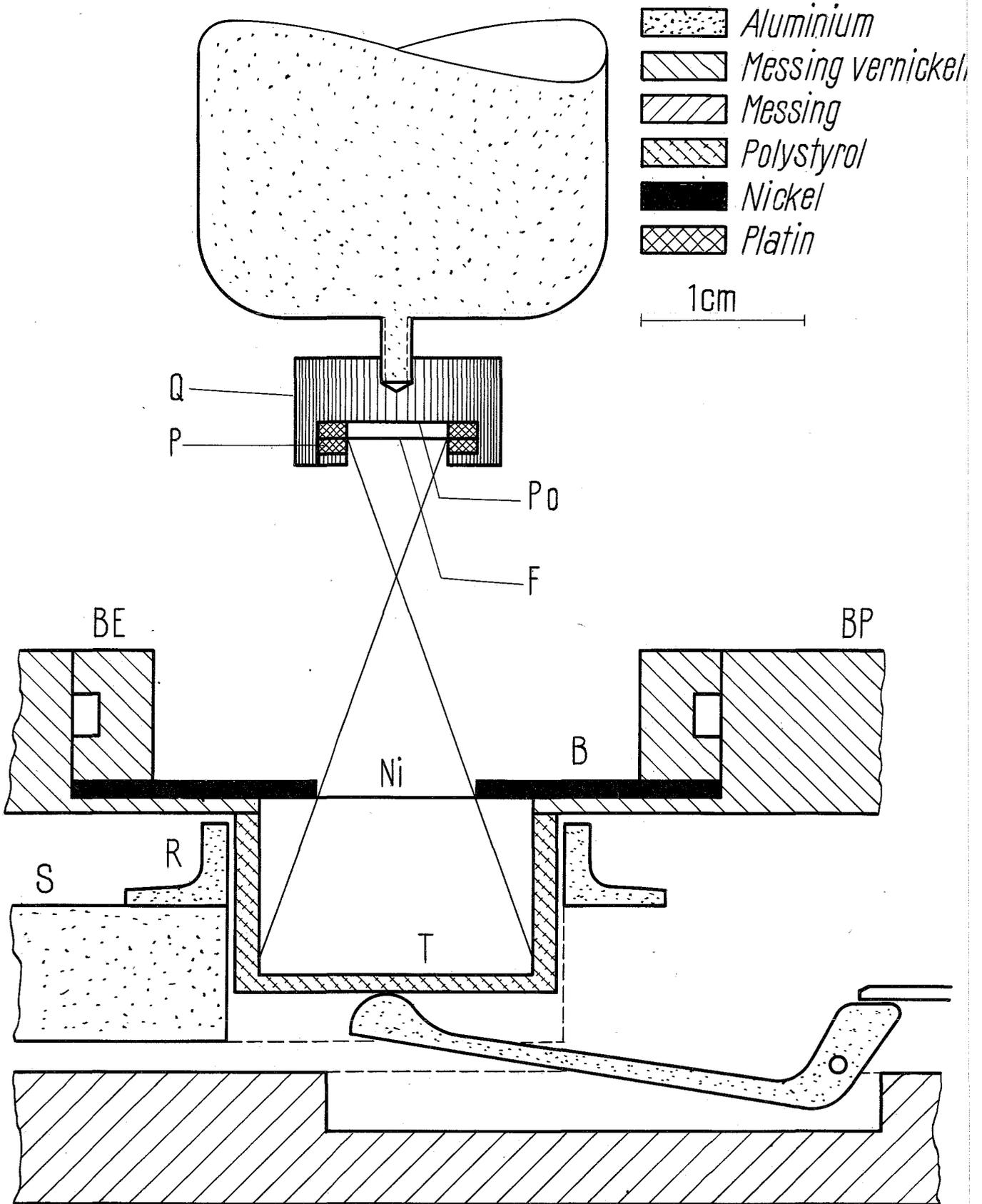
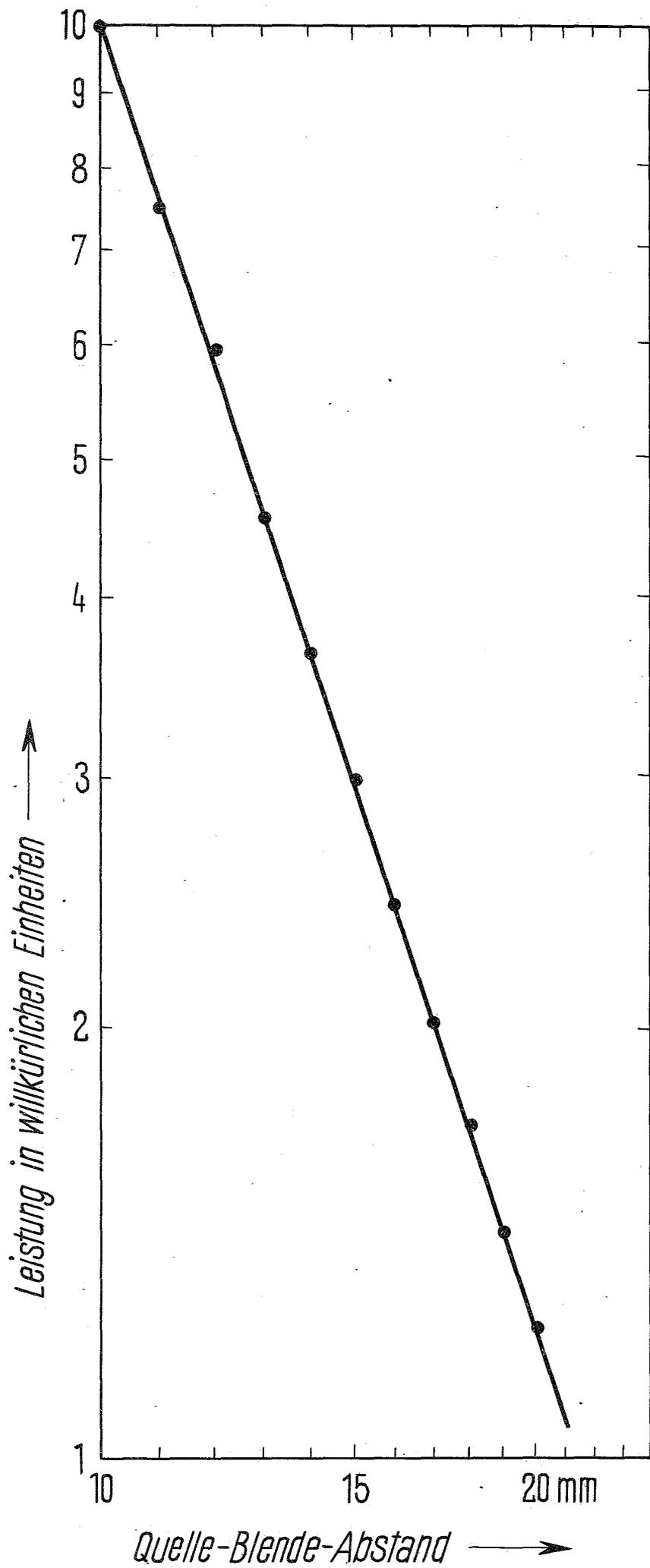


Abb. 6 Leistung als Funktion des Quelle-Blende-Abstandes
bei Bestrahlung mit α -Teilchen. (Blendenöffnung konstant)



- Abb. 7 (a) Bestrahlungsanordnung, schematisch (Vgl. Text)
(b) Absorbierte Leistung in Abhängigkeit von der Blendenöffnung bei gleichbleibender bestrahlter Fläche.

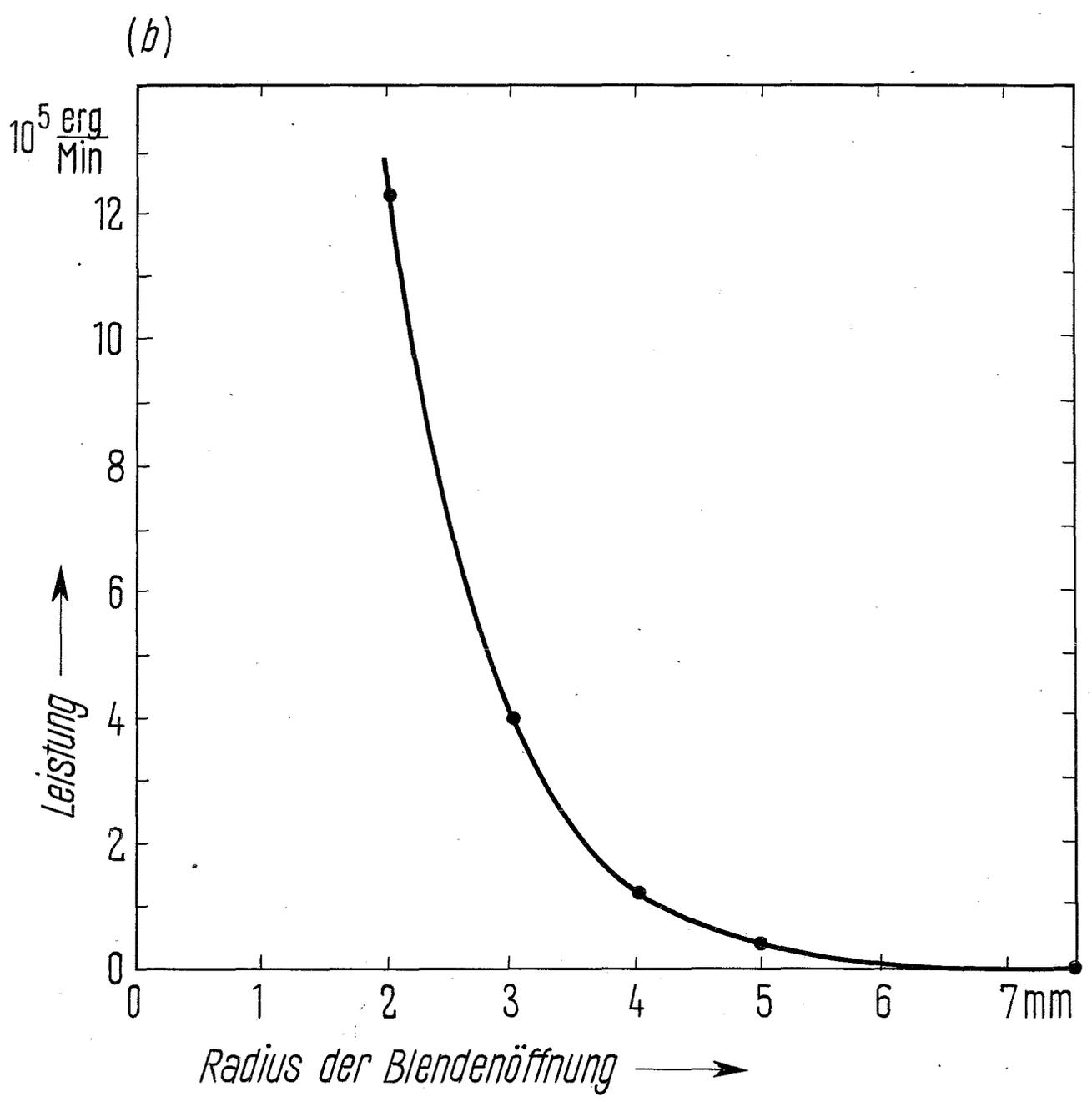
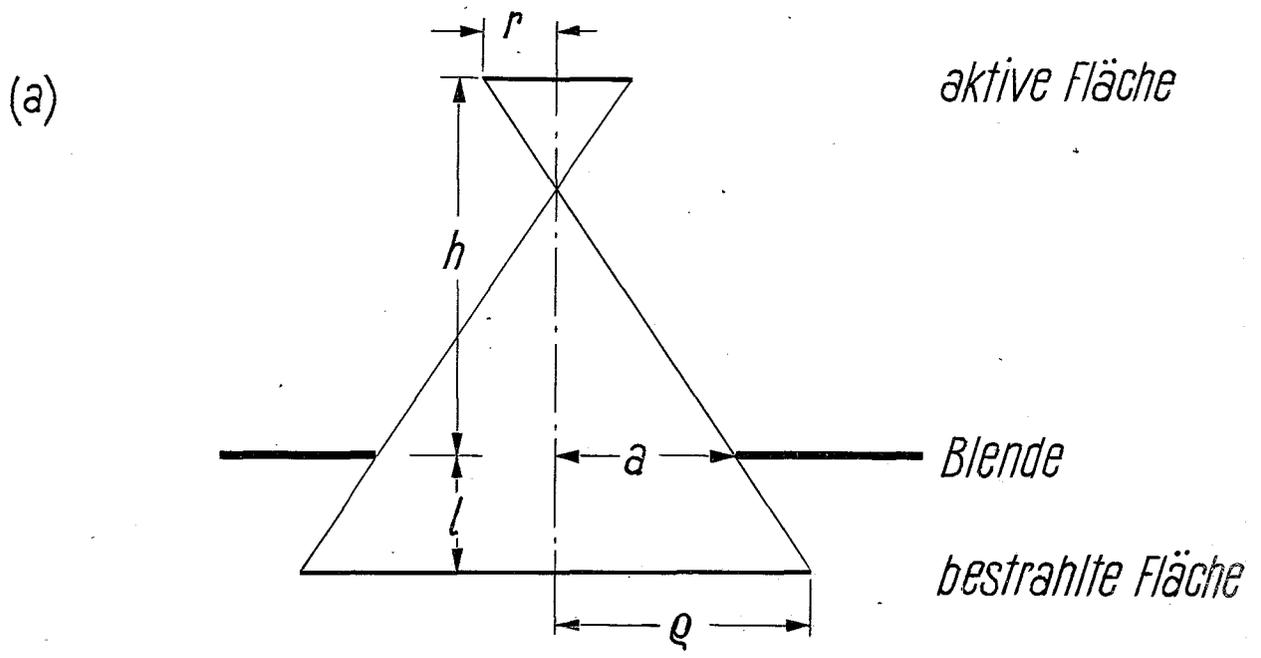
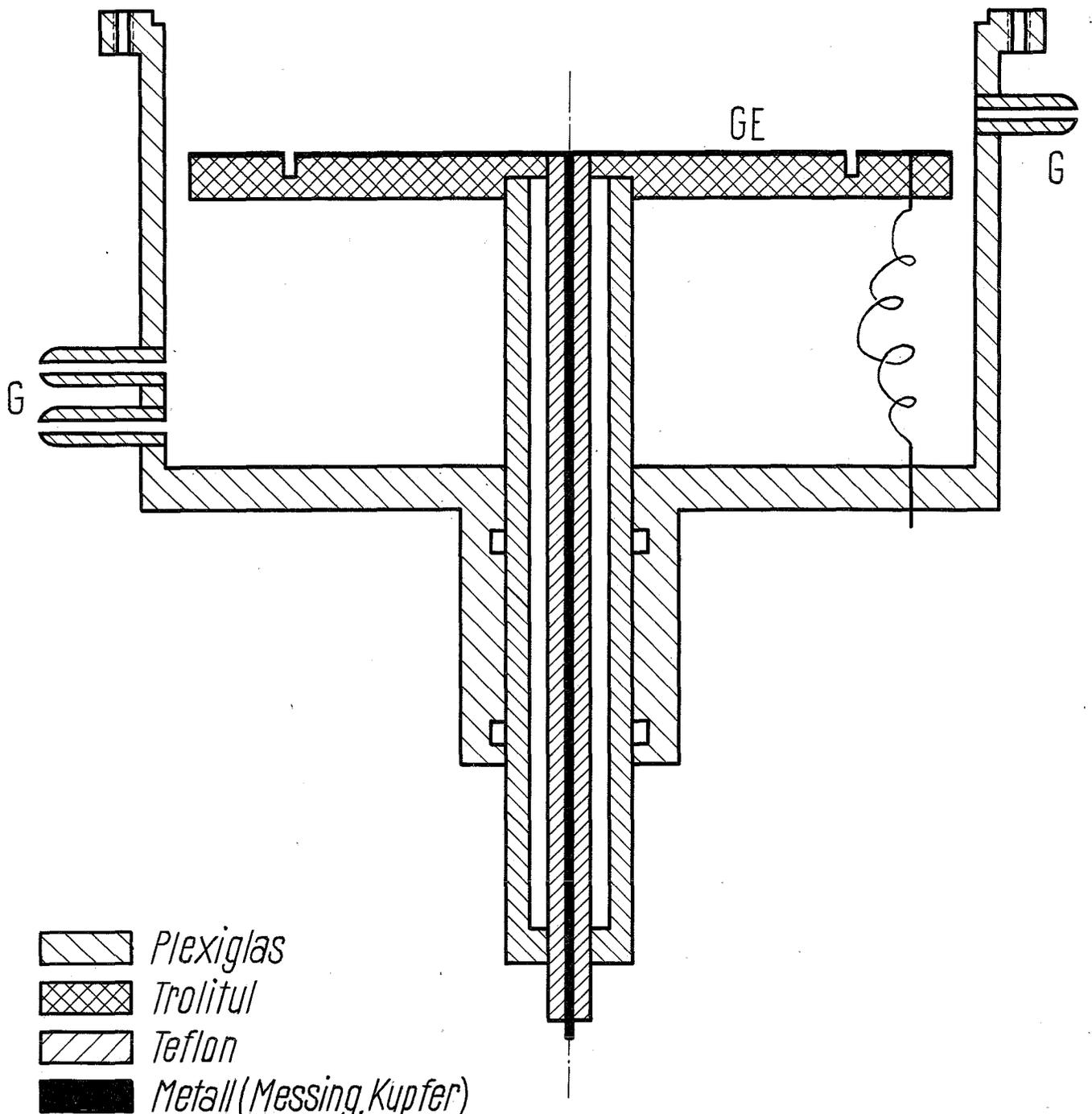


Abb. 8 Ionisationskammer

GE Verschiebbare Gegenelektrode

G Gasdurchlaß

Als zweite Elektrode dient die in Abb. 4 dargestellte
Blendenplatte.



-  Plexiglas
-  Trolitul
-  Teflon
-  Metall (Messing, Kupfer)

10 cm

Abb. 9 Strom-Spannungs-Charakteristik, aufgenommen bei einer Ionisationskammer-Messung mit Methan-Füllung bei Elektrodenabständen von 20 und 30 mm.

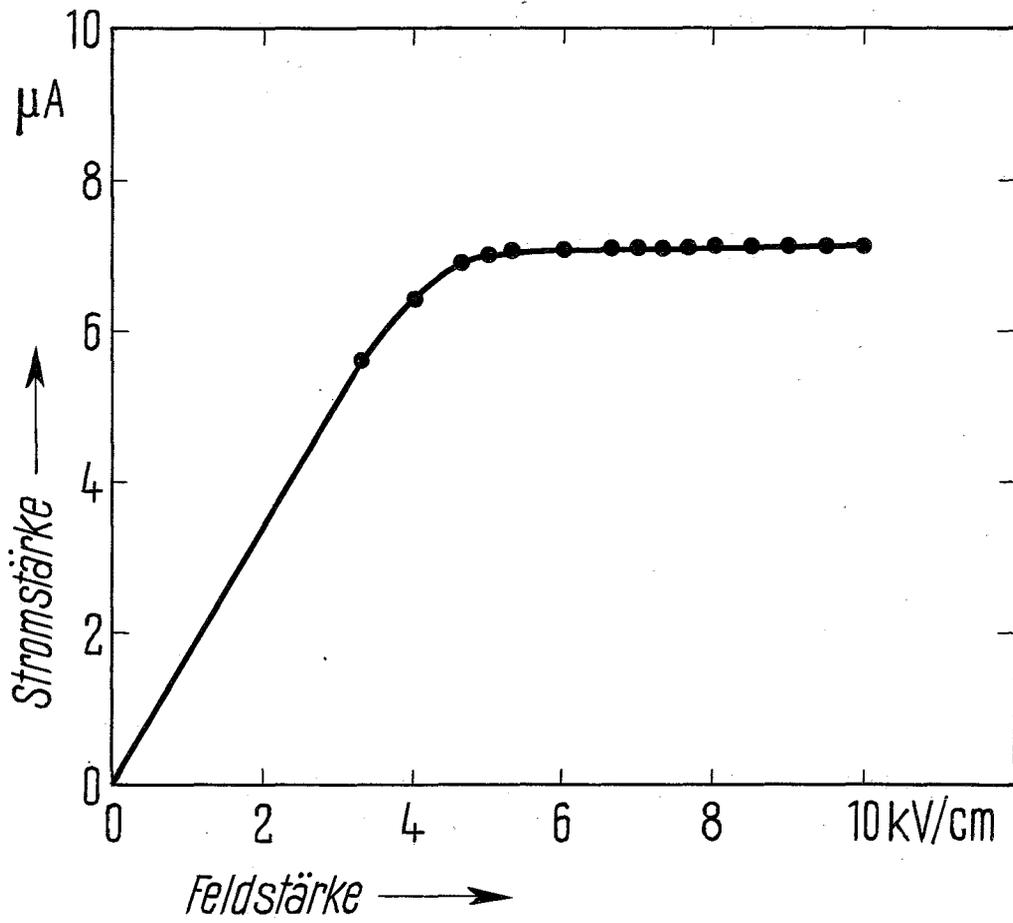


Abb. 10 (a) Schema des Aufbaus der Mikrowellenbrücke.

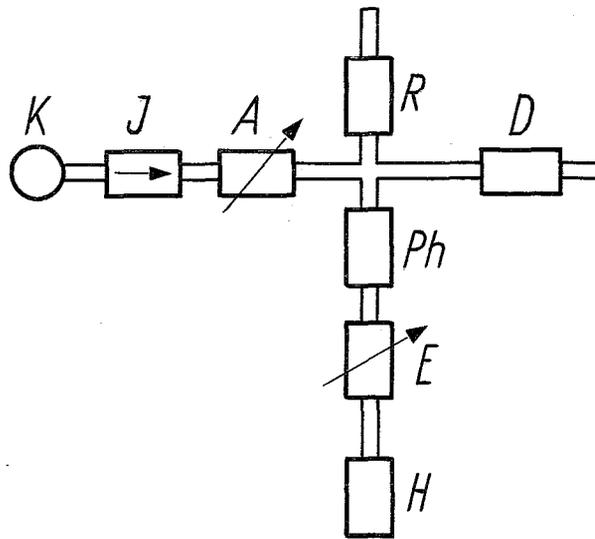
K Klystron, J Einwegleiter, A Abschwächer,
R Abstimmeinheit mit Endabsorber (Reflexionsglied)
Ph Phasenschieber, E Einwegabschwächer,
H Hohlraumresonator
D Detektor

(b) Verhältnis der Signalamplituden einer γ -bestrahlten Thymin-Probe und eines DFPH-Standards in Abhängigkeit von der Abschwächung am Abschwächer A (s.oben)

Kurve A: Zusätzliche Abschwächung am Einwegabschwächer E: 14 dB konstant

Kurve B: Ohne zusätzliche Abschwächung am Einwegabschwächer E.

(a)



(b)

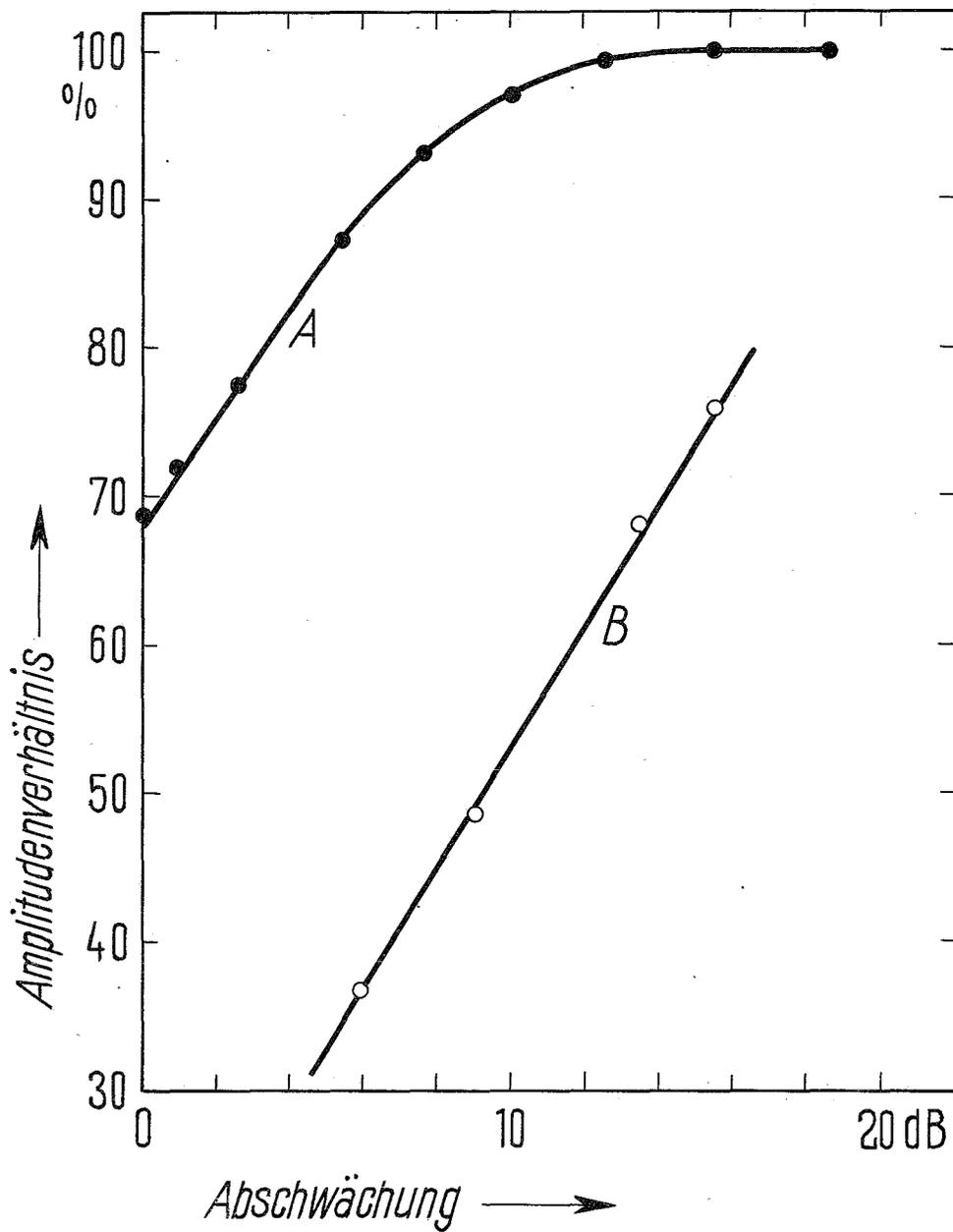


Abb. 11 Spinkonzentration in Abhängigkeit von der Dosis nach Bestrahlung von Adenin mit ^{60}Co - γ -Strahlung (●) und ^{210}Po - α -Teilchen (o). X siehe Text.
I und II sind spezielle e-Kurven.

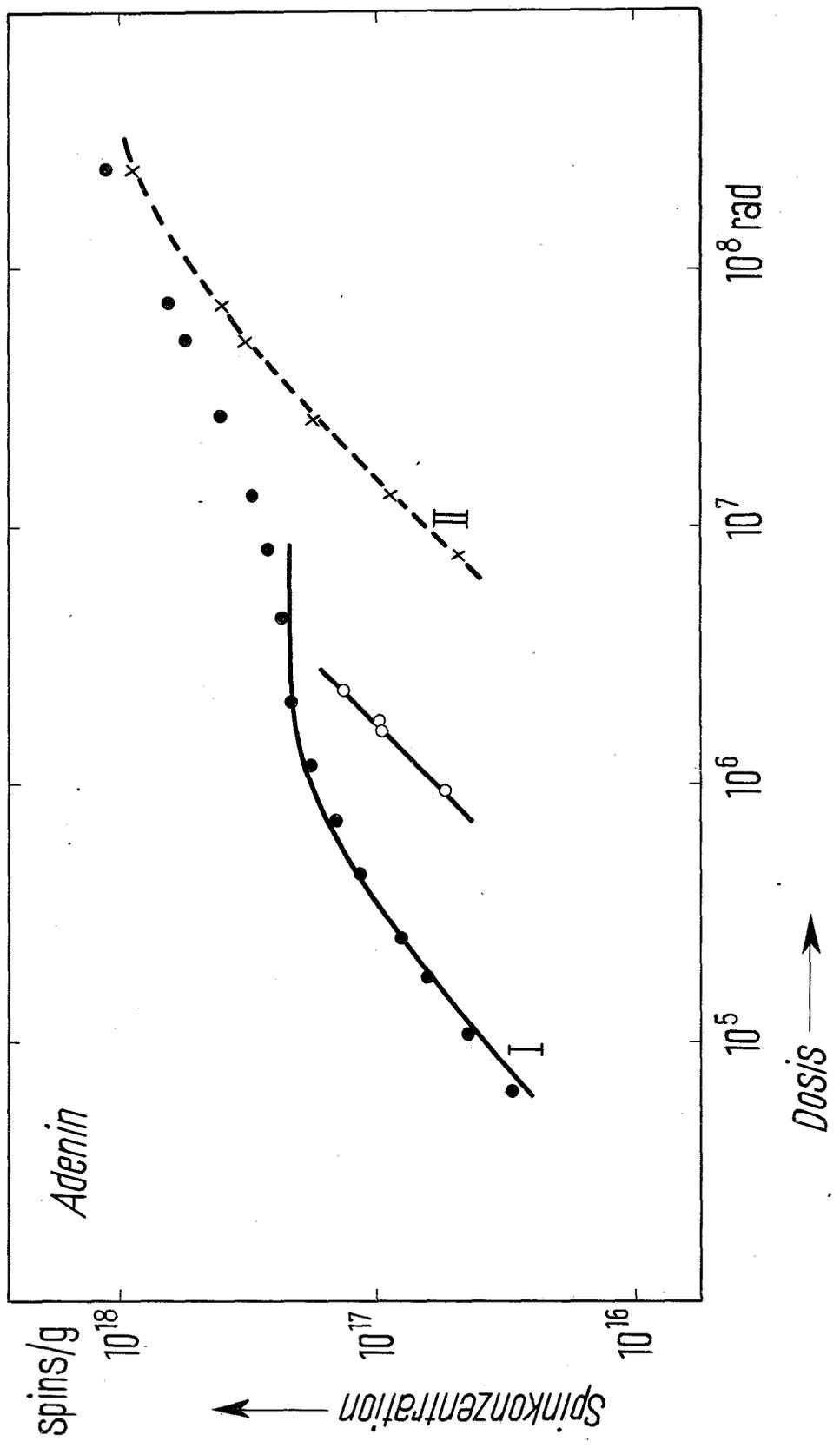


Abb. 12 Spektren, die nach γ -Bestrahlung von Adenin erhalten wurden.

Zahlen links: Relative Verstärkung beim Aufnehmen der Spektren

Zahlen rechts: Dosis in rad

Adenin

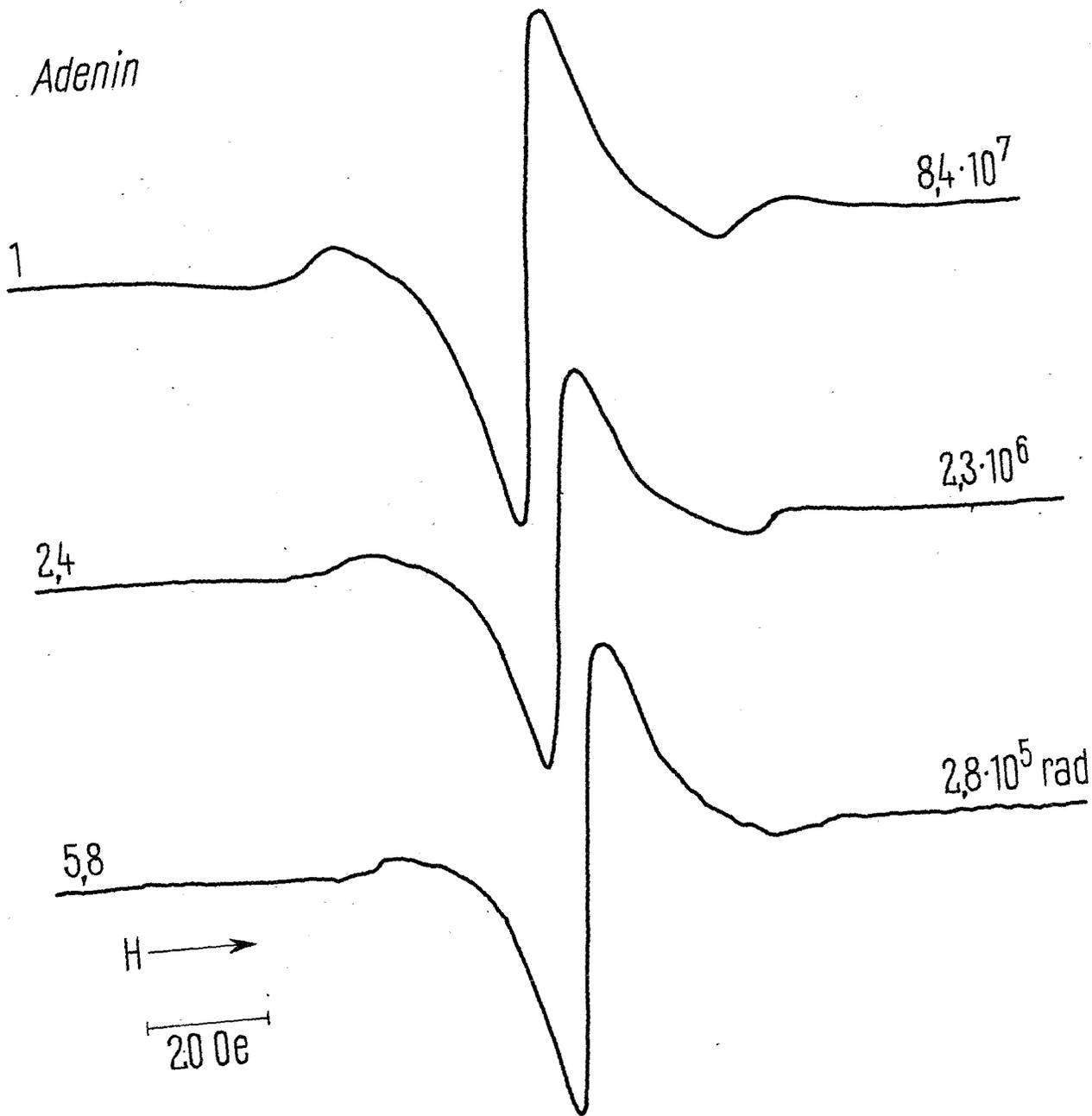
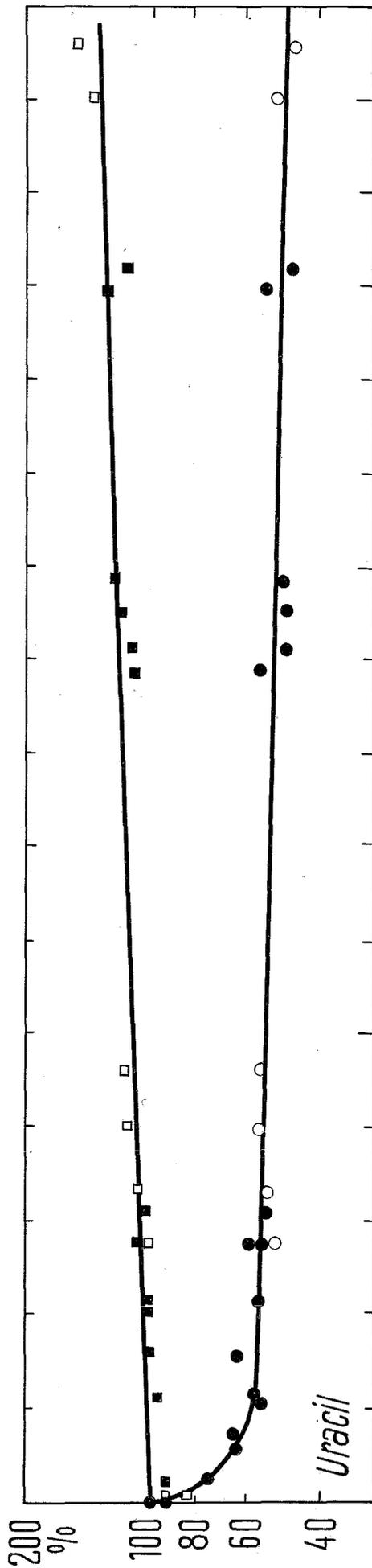
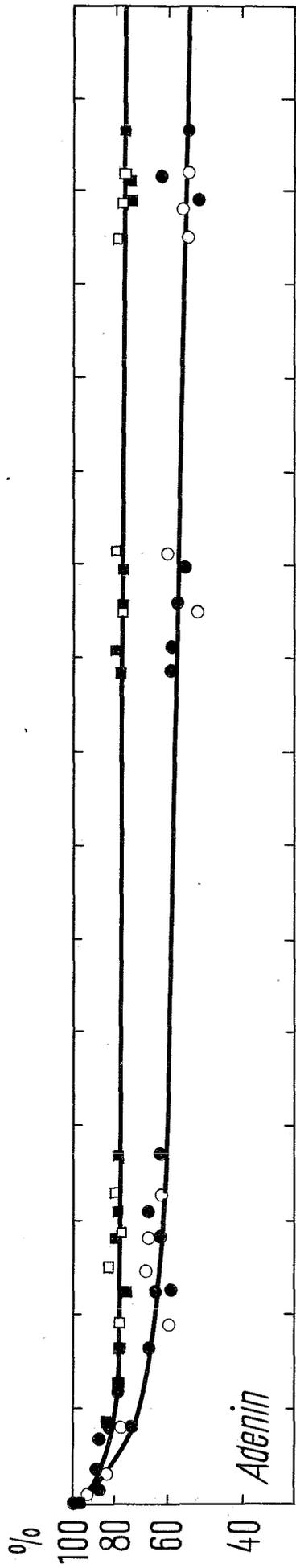


Abb. 13 Abnahme der Spinkonzentration (\bullet , \circ) und Änderung der Signalamplituden (\blacksquare , \square) mit der Zeit nach der Bestrahlung bei Lagerung an Luft für Adenin und Uracil.

Adenin: ursprüngliche Spinkonzentration
 $6,6 \cdot 10^{17}$ (\circ, \blacksquare) und $9,8 \cdot 10^{17}$ (\circ, \square) spins/g

Uracil: ursprüngliche Spinkonzentration
 $1,2 \cdot 10^{17}$ (\circ, \blacksquare) und $1,8 \cdot 10^{17}$ (\circ, \square) spins/g



Zeit nach der Bestrahlung →

1000 2000 3000 Std.

Abb. 14 Spinkonzentration in Abhängigkeit von der Dosis nach Bestrahlung von Uracil mit ^{60}Co - γ -Strahlung (●) und ^{210}Po - α -Teilchen (○). X siehe Text.
I und II sind spezielle e-Kurven.

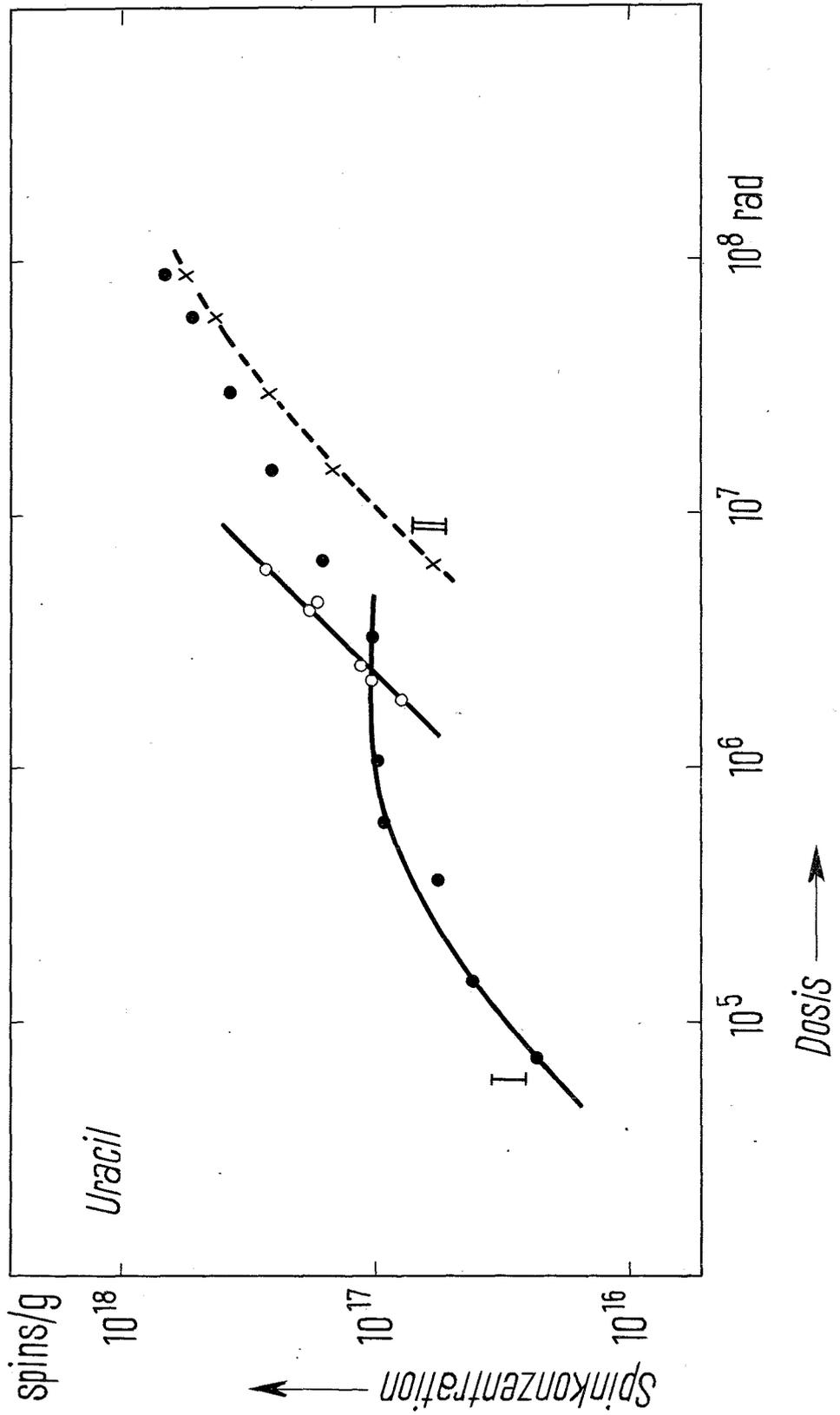


Abb. 15 Spektren, die nach γ -Bestrahlung von Uracil erhalten wurden.

Zahlen links: Relative Verstärkung beim Aufnehmen der Spektren

Zahlen rechts: Dosis in rad

Uracil

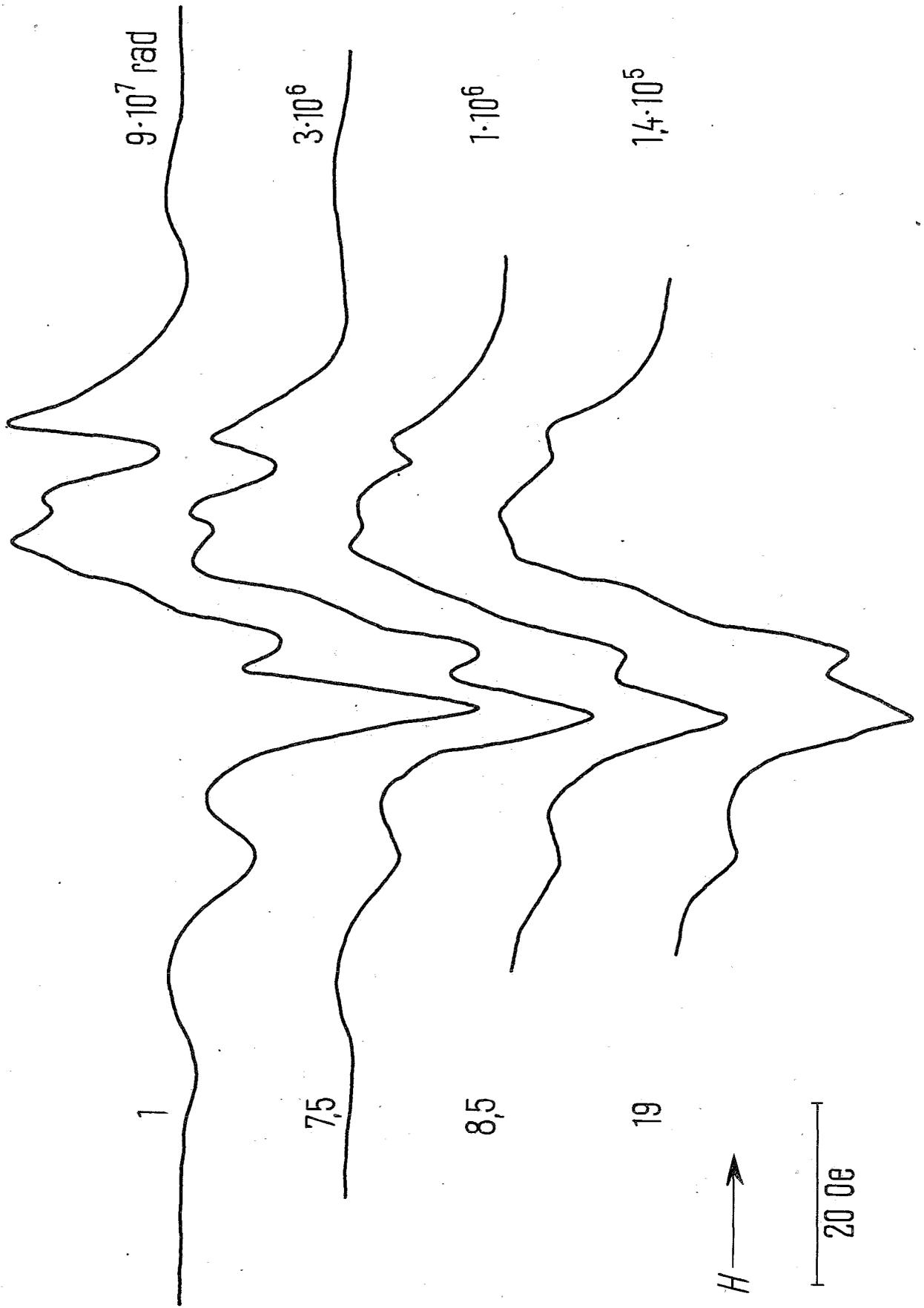


Abb. 16 Spinkonzentration in Abhängigkeit von der Dosis nach Bestrahlung von Thymin mit ^{60}Co - γ -Strahlung (■, □ ●, ▲) und ^{210}Po - α -Teilchen (o).

- nadelförmige Kristalle aus wässriger Lösung
- plättchenförmige " " " "
- , o " " " alkoholischer Lösung
- ▲ sublimiert.

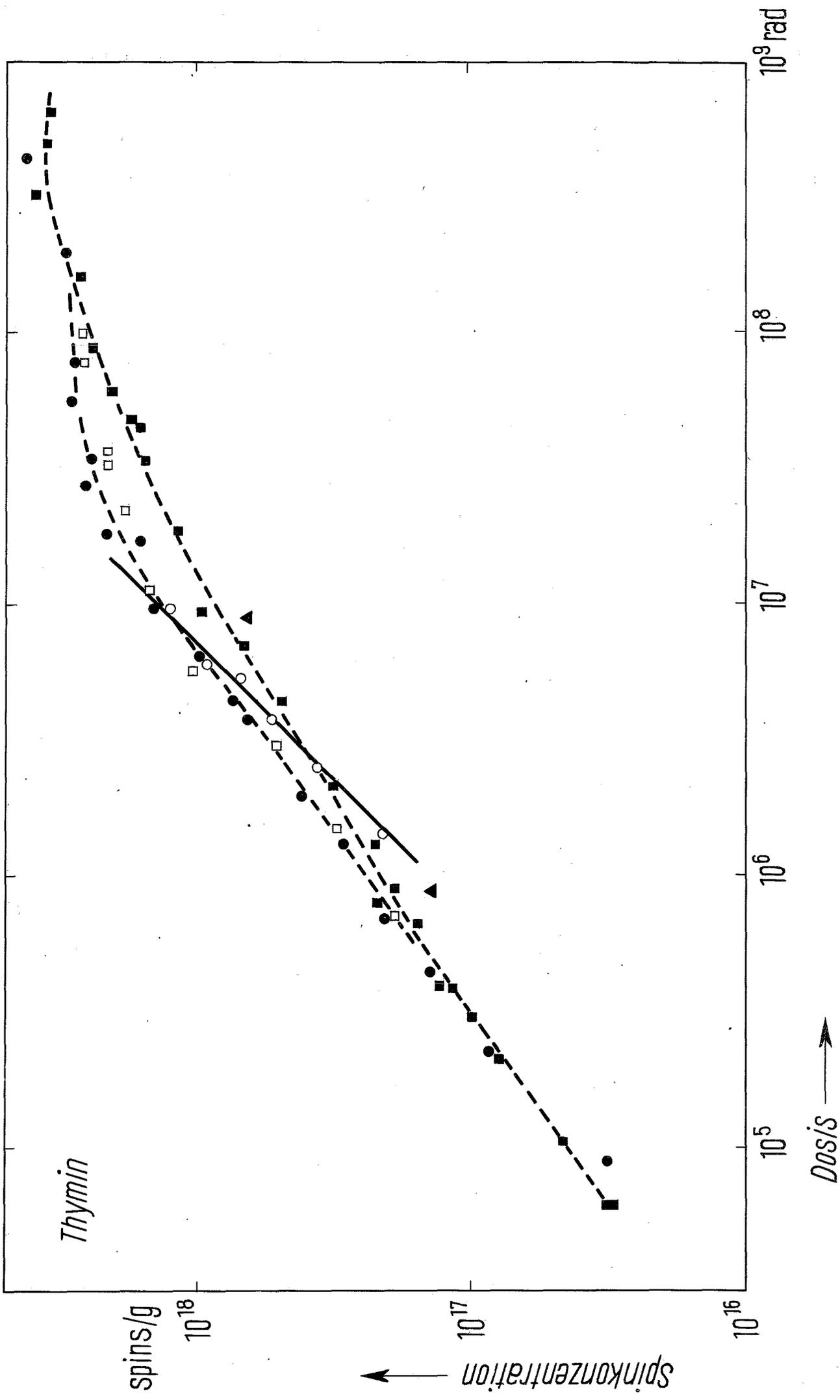


Abb. 17 Spektren, die nach γ -Bestrahlung unterschiedlich präparierten Thymins bei ungefähr gleicher Dosis erhalten wurden.

Zahlen rechts: Dosis in rad

Zahlen links: Relative Verstärkung beim Aufnehmen der Spektren

A: plättchenförmige Kristalle aus alkoholischer Lösung

B: nadelförmige Kristalle aus wässriger Lösung

C: sublimiert

Die Spektren von nadelförmigem Thymin aus wässriger Lösung und von plättchenförmige aus alkoholischer Lösung werden mit zunehmender Dosis einander ähnlicher, oberhalb 10^7 rad besteht kaum noch ein Unterschied. Abb. 18A zeigt ein Spektrum aus dem oberen Dosisbereich.

Thymin

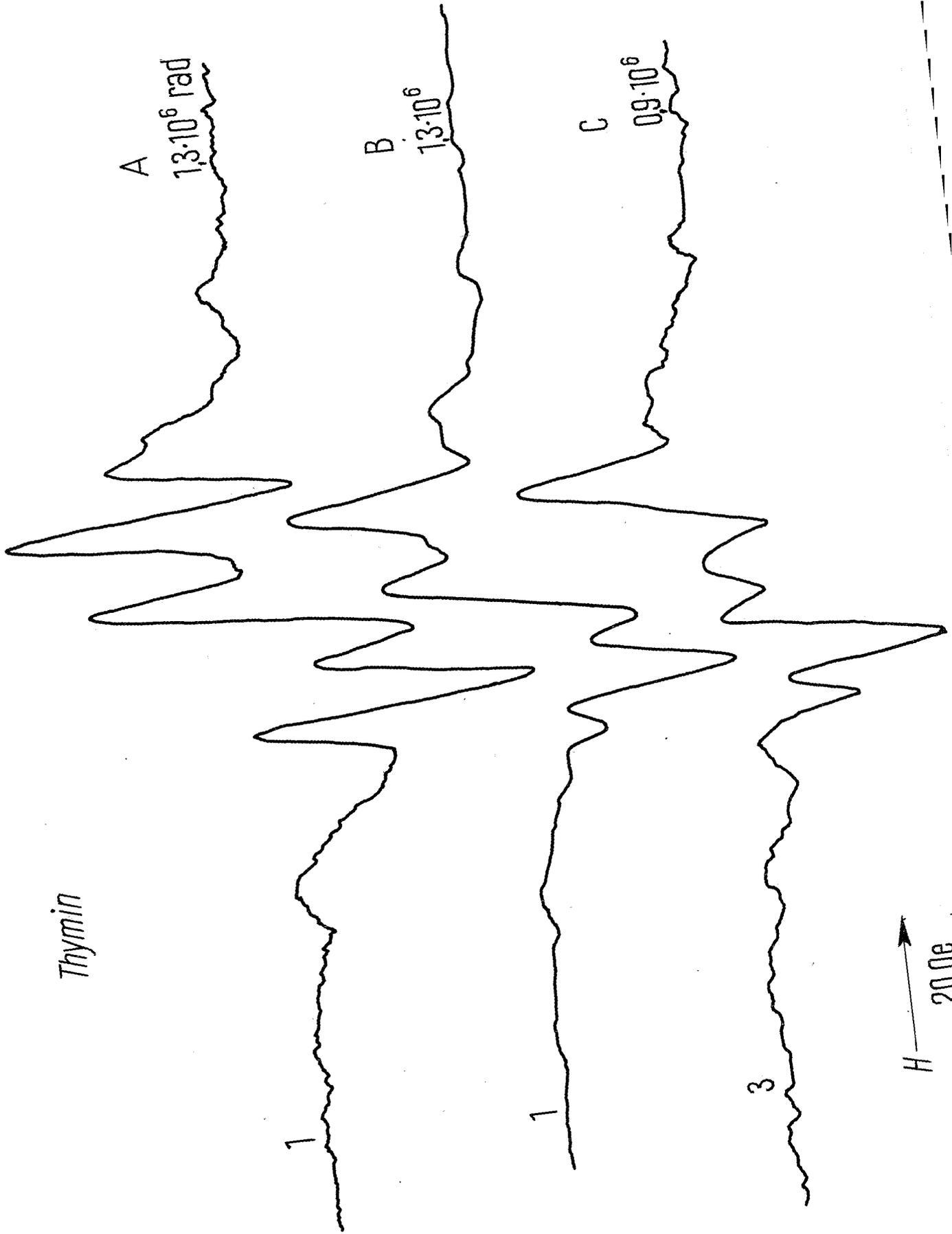


Abb. 18 Thymin-Spektren Ml = Mittellinie, Hl = Hauptlinie
Nl = Nebenlinie

Zahlen links: Relative Verstärkung bei Aufnahme des
Spektrums

rechts: Bestrahlungsdosis in rad.

- A: γ -bestrahlte Probe plättchenförmiger, aus alkoholische
Lösung gewonnener Kristalle, nicht hitzebehandelt.
- B: dieselbe Probe wie bei A nach 145 Minuten bei 160°C
an Luft
- C: γ -bestrahlte Probe nadelförmiger, aus wässriger Lö-
sung gewonnener Kristalle, nicht hitzebehandelt.

Für nadelförmiges Thymin aus wässriger Lösung ergeben sich unter
gleichen Bedingungen Spektren, die sich von A und B kaum unter-
scheiden. Bei Hitzebehandlung in Helium-Atmosphäre (160°C) er-
gibt sich das gleiche Spektrum wie unter B.

Thymin

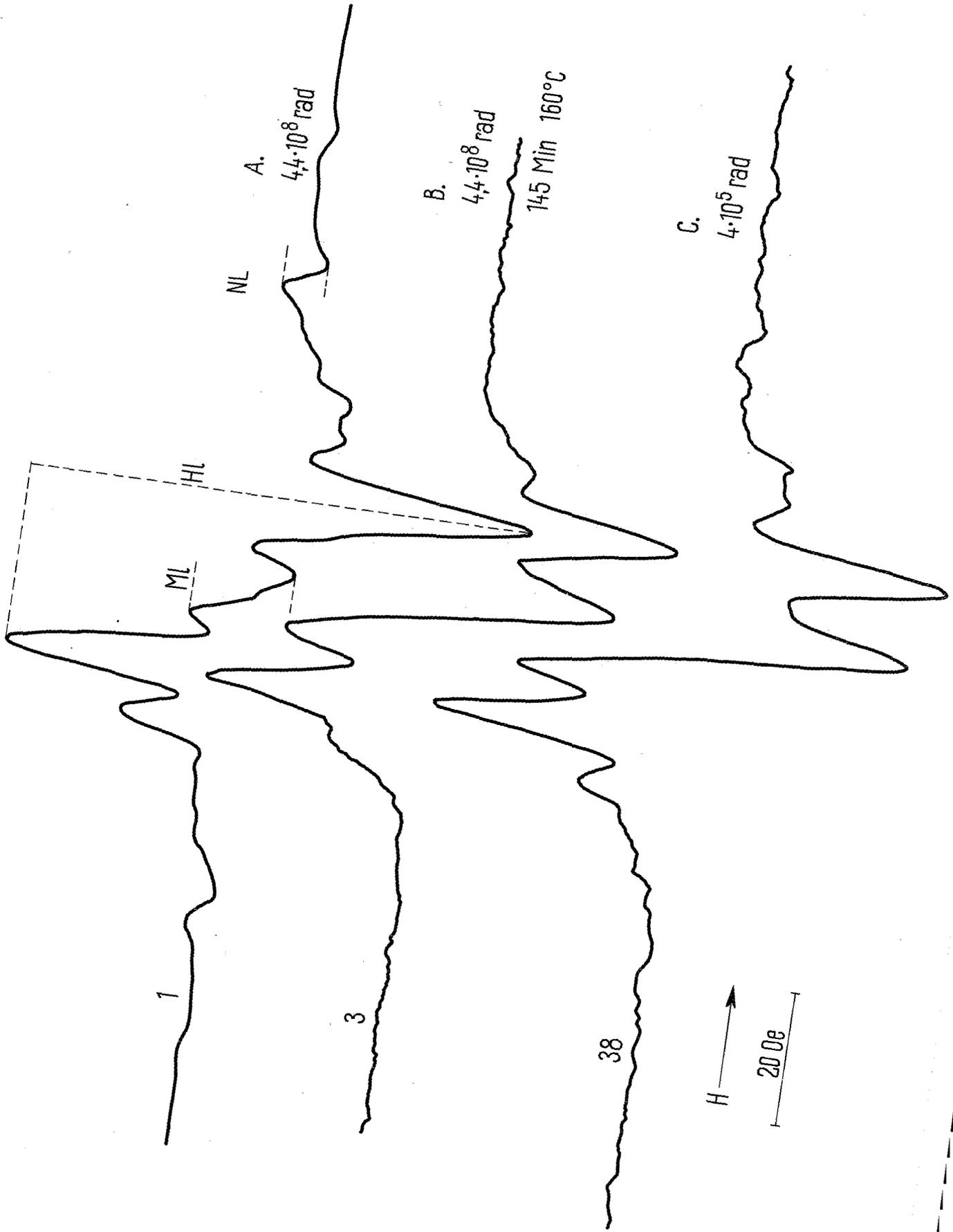


Abb. 19 Spektren, die nach α -Teilchen- und γ -Bestrahlung plättchenförmiger, aus alkoholischer Lösung gewonnener Thyminkristalle bei etwa gleicher Dosis erhalten wurden.

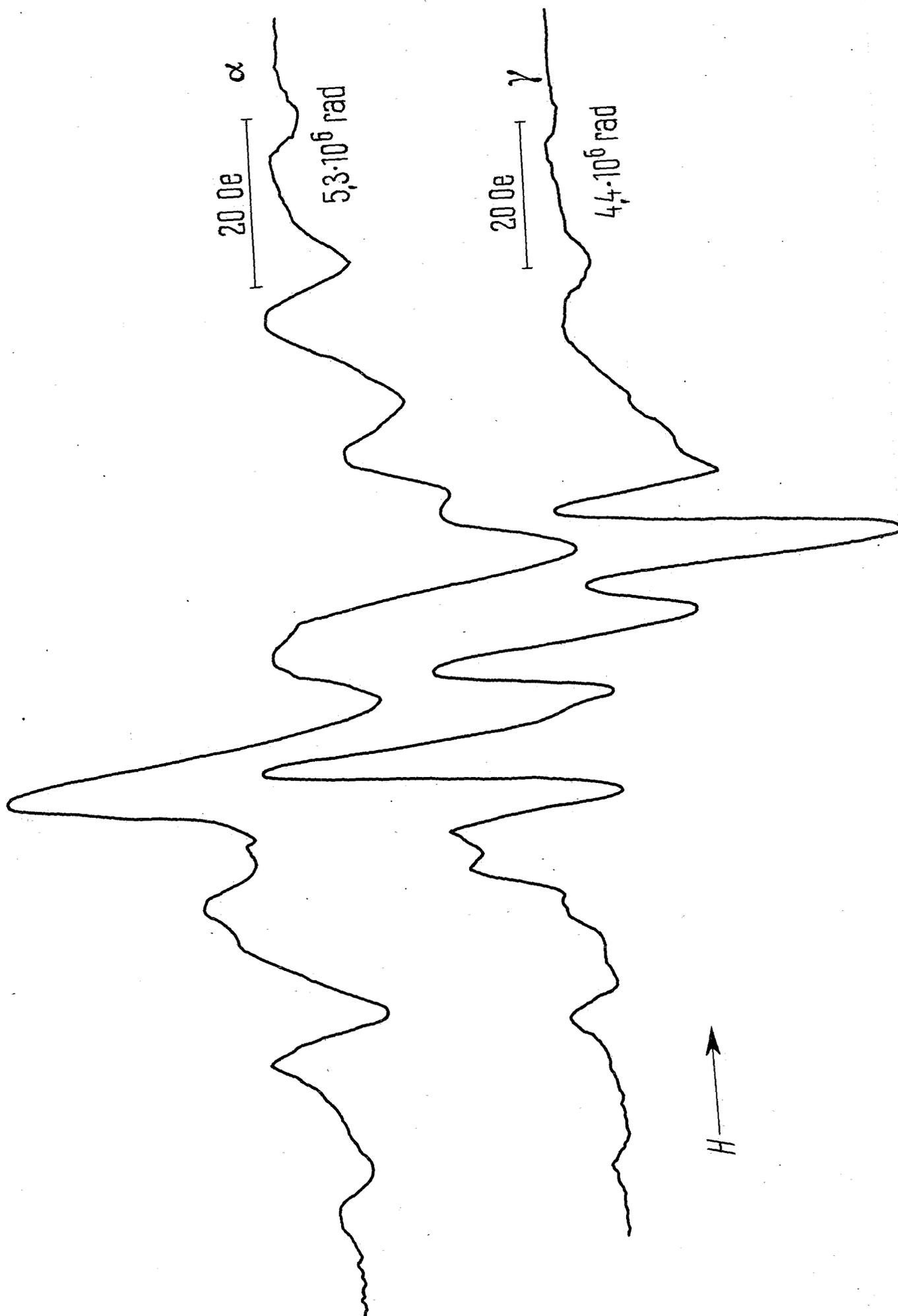


Abb. 20 Veränderungen der Hauptlinien (◆)-, Nebenlinien (o)- und Mittellinien (▲)-Amplituden an Thymin-Spektren in Abhängigkeit von der Dosis bei γ -Bestrahlung von nadel-förmigen Kristallen. Bezeichnung der Linien s. Abb. 18. IIb ist eine spezielle e-Kurve.

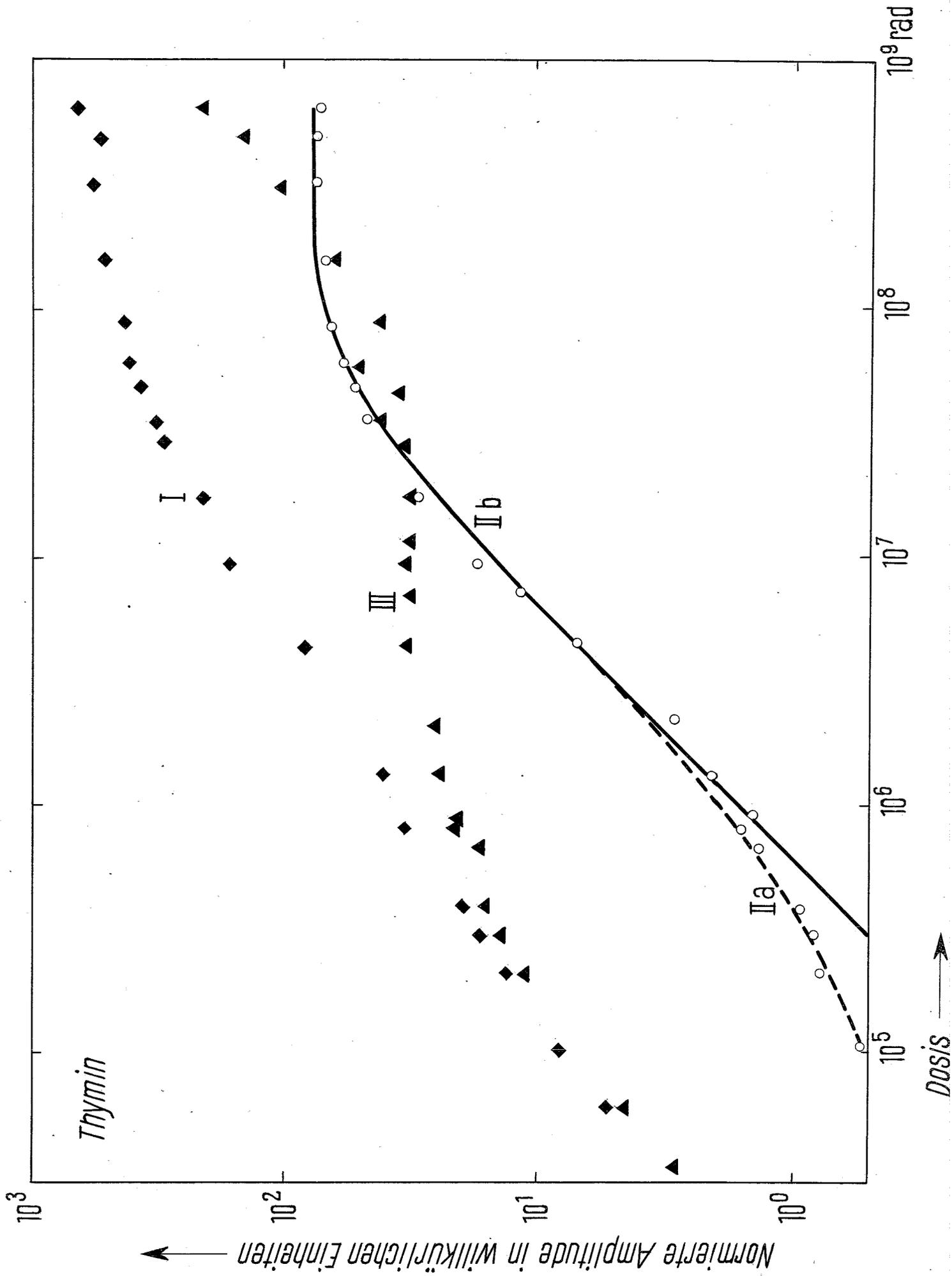


Abb. 21 Änderung der H₁-Amplitude (s. Abb. 18A) im Spektrum einer γ -bestrahlten Thymin-Probe beim Erhitzen. Die Amplituden sind in Einheiten des Lignit-Standards gemessen.

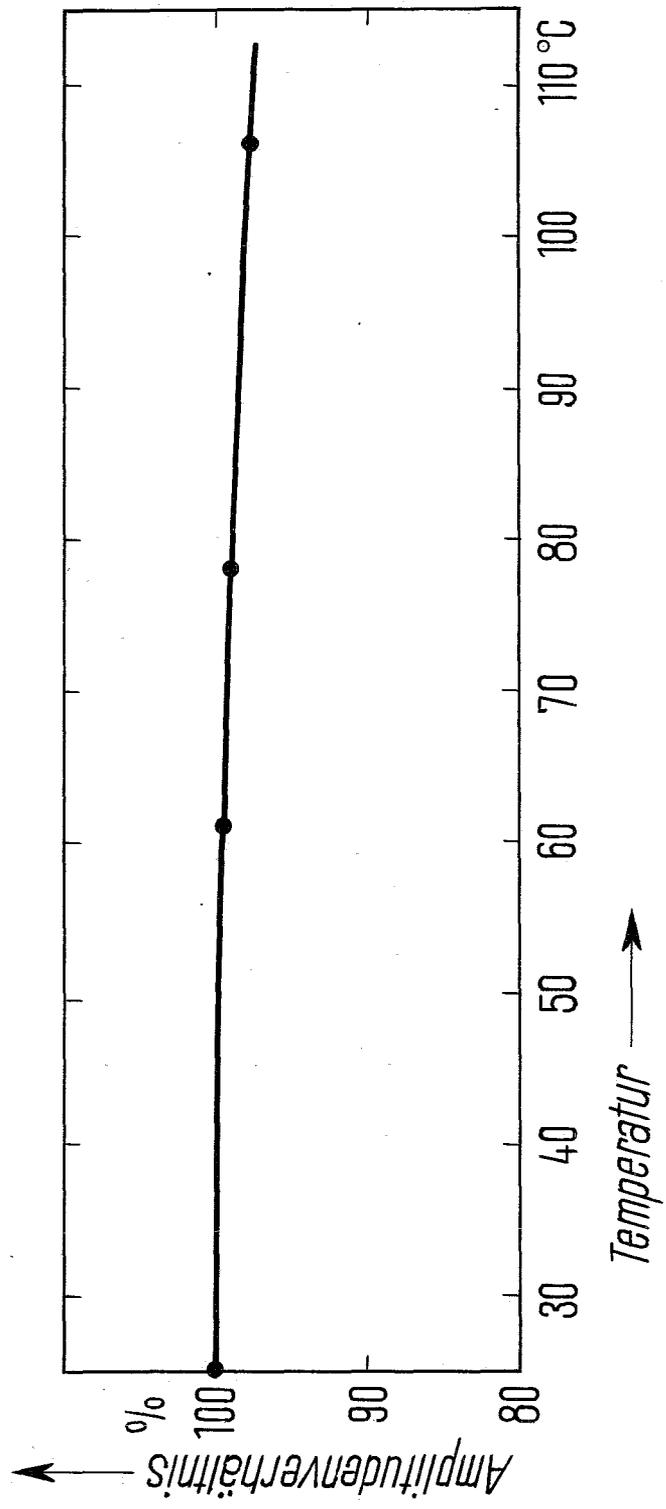
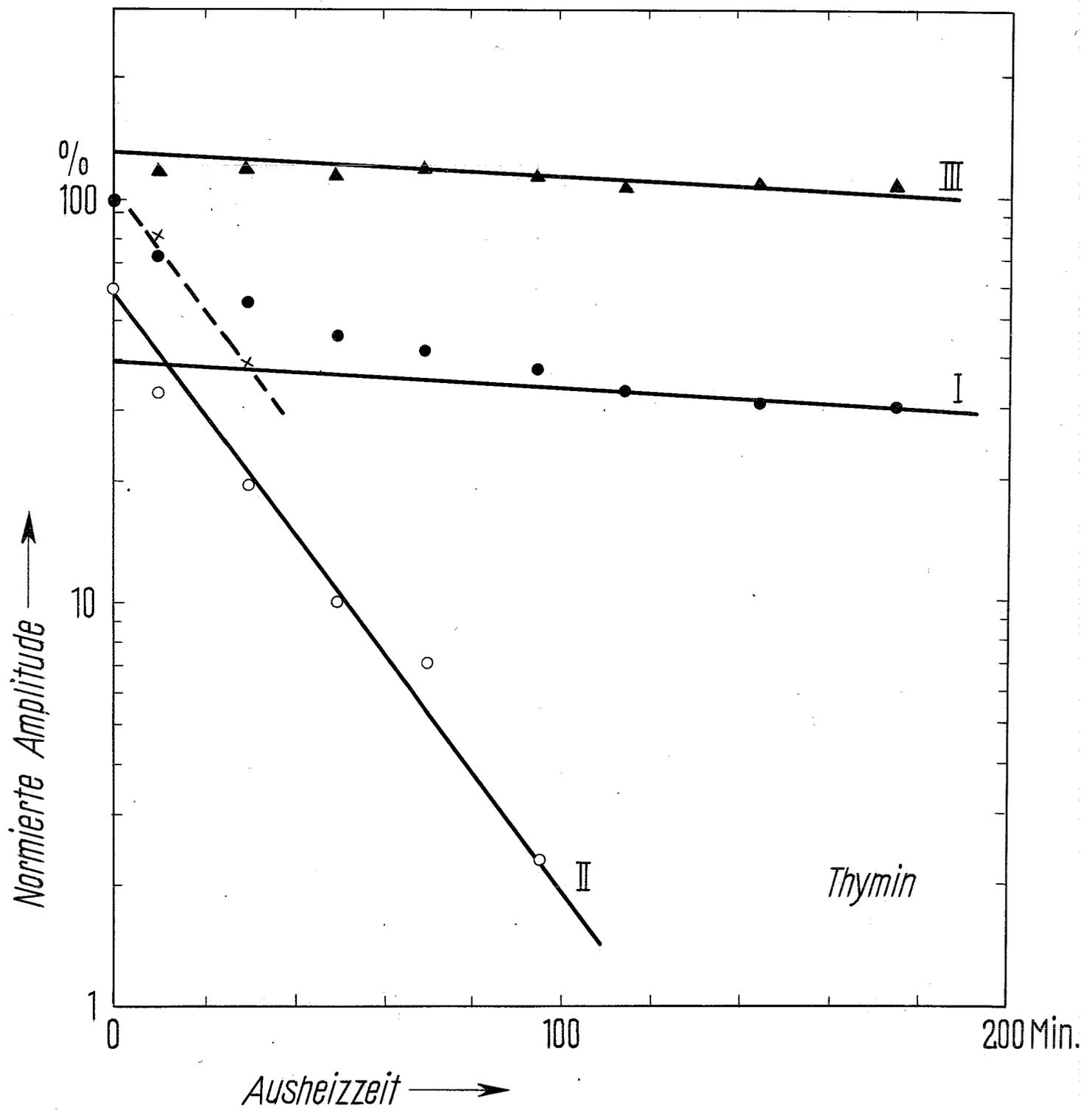


Abb. 22 Durch Hitzebehandlung hervorgerufene Amplitudenänderungen verschiedener Linien in einem Thymin-Spektrum. Nach γ -Bestrahlung ($4,4 \cdot 10^8$ rad) wurde die aus alkoholischer Lösung gewonnene Probe plättchenförmiger Kristalle an Luft auf einer Temperatur von 160°C gehalten.

- (●) Hauptlinienamplituden, Gesamtpinkkonzentration
- (▲) Mittellinienamplituden
- (x) Nebenlinienamplituden
- (ó) Differenzen zwischen Hl-Meßwerten und den entsprechenden Werten auf der Geraden I.

100% = normierte Amplitude der jeweiligen Linie im Spektrum der nicht hitzebehandelten Probe.

Bezeichnung der Linien siehe Abb. 18.



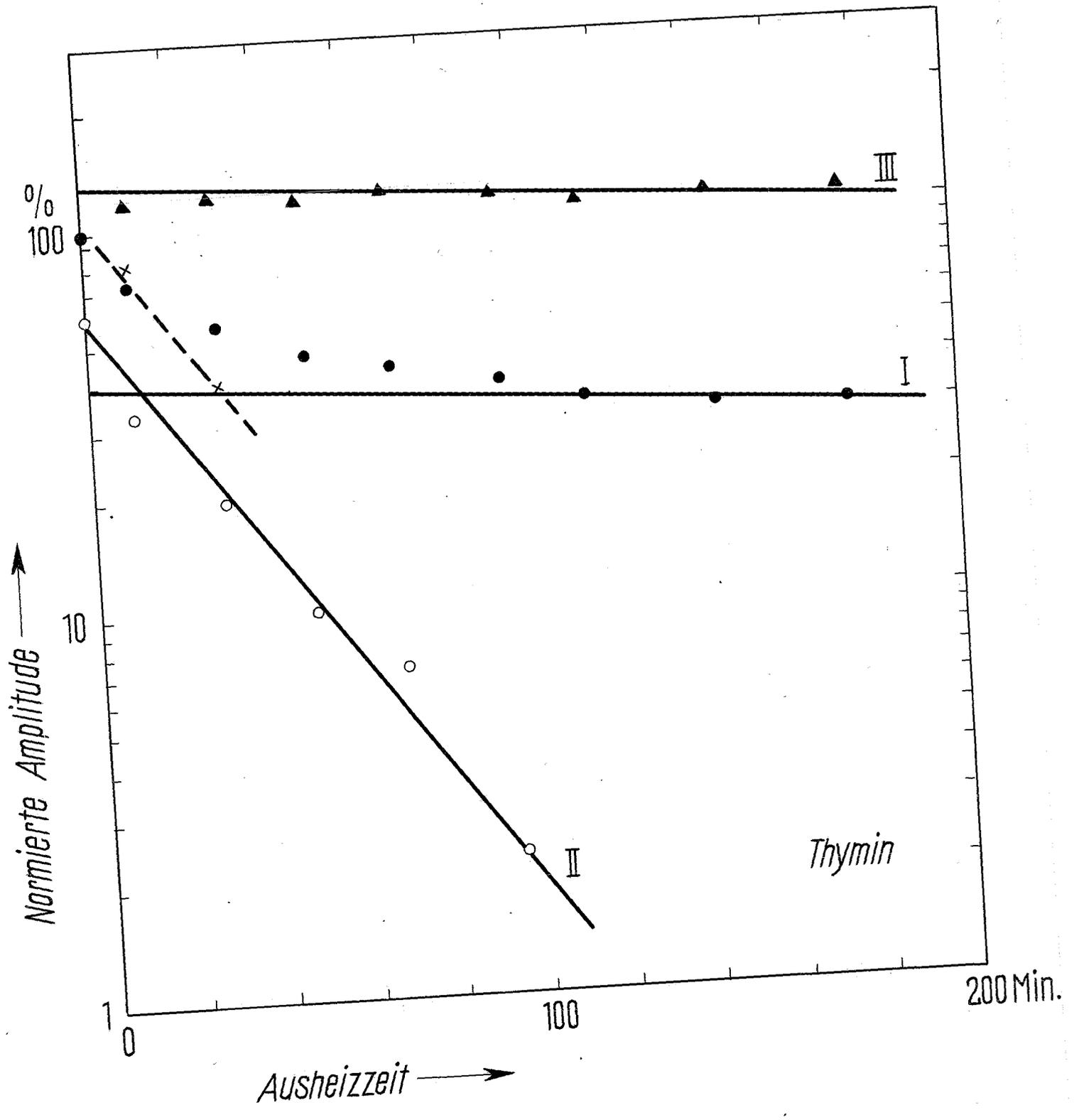


Abb. 23 Gleiche Darstellungen wie in Abb. 22 für Hitzebehandlung in Helium-Atmosphäre bei 160°C.

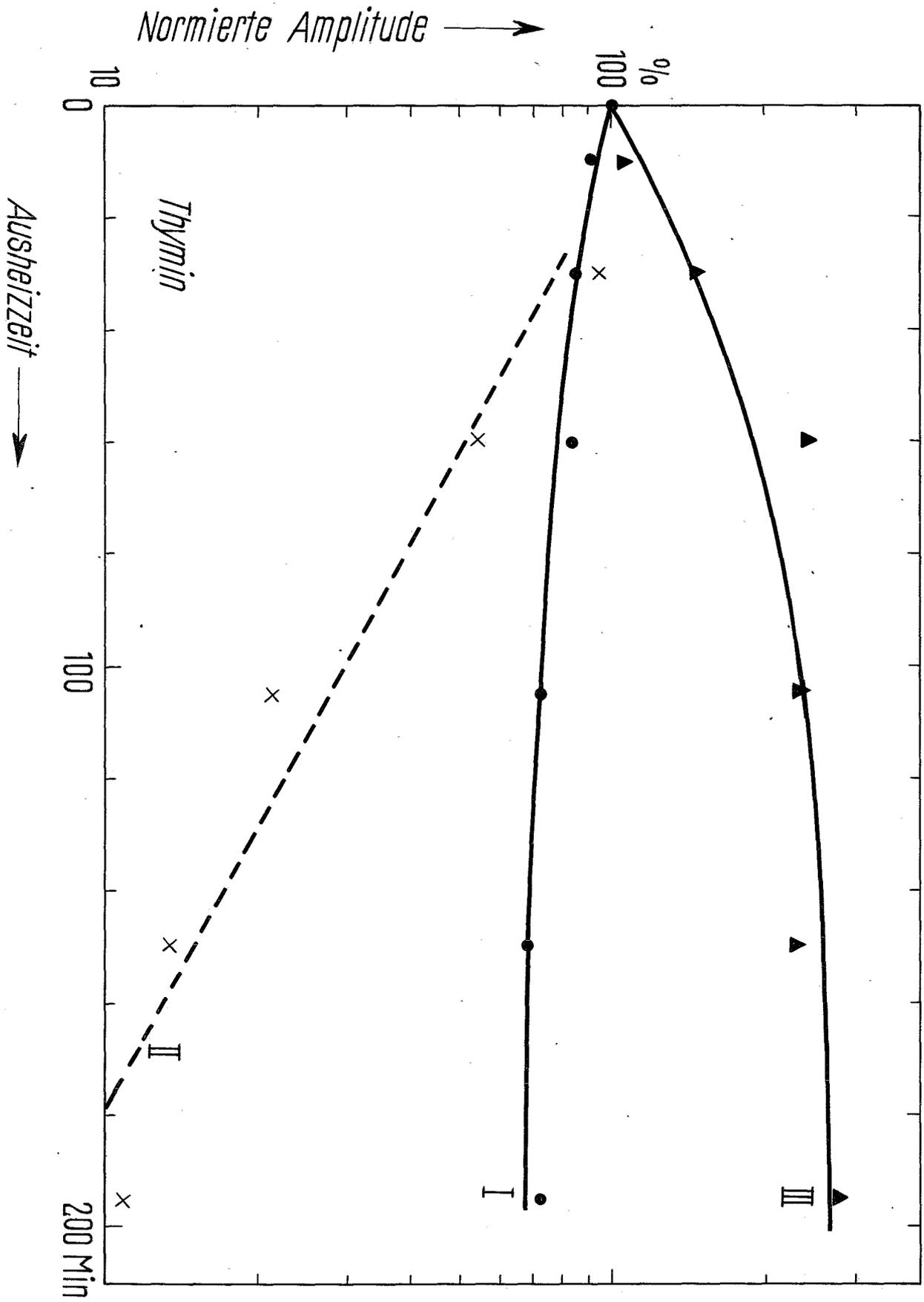


Abb. 24 Zusammensetzung eines Thymin-Spektrums.

- A: (————) aufgenommenes Thymin-Spektrum, entspricht dem Spektrum A in Abb. 18
(-----) Spektrum des Hydrothymin-Radikals.
(.....) Differenzspektrum

B: Zum Vergleich ist das Ausheizspektrum B aus Abb. 18 nochmals mit ~~hin~~zugefügt. Es ist nur der bei höherer Feldstärke gelegene Teil des Spektrums gezeichnet.

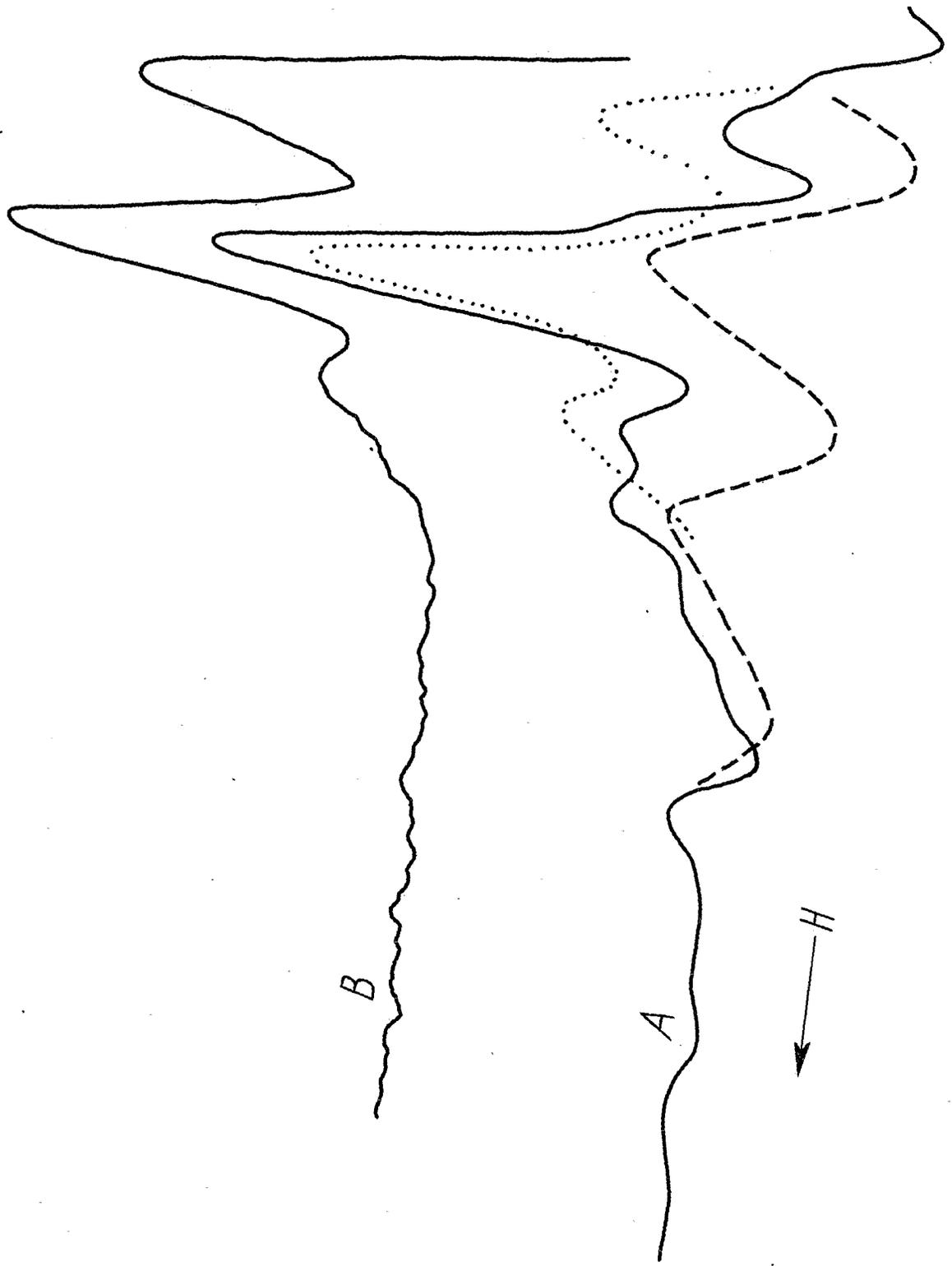


Abb. 25 Anpassung der N1-Kurve (o) aus Abb. 20 an die zugehörige Kurve der Gesamt-Spinkonzentration (■) aus Abb. 16.
● sind die Meßwertdifferenzen der Gesamt-Spinkonzentration und N1-Kurve.
Die ausgezogenen Kurven sind spezielle e-Kurven, * bezeichnet den Anpassungspunkt.

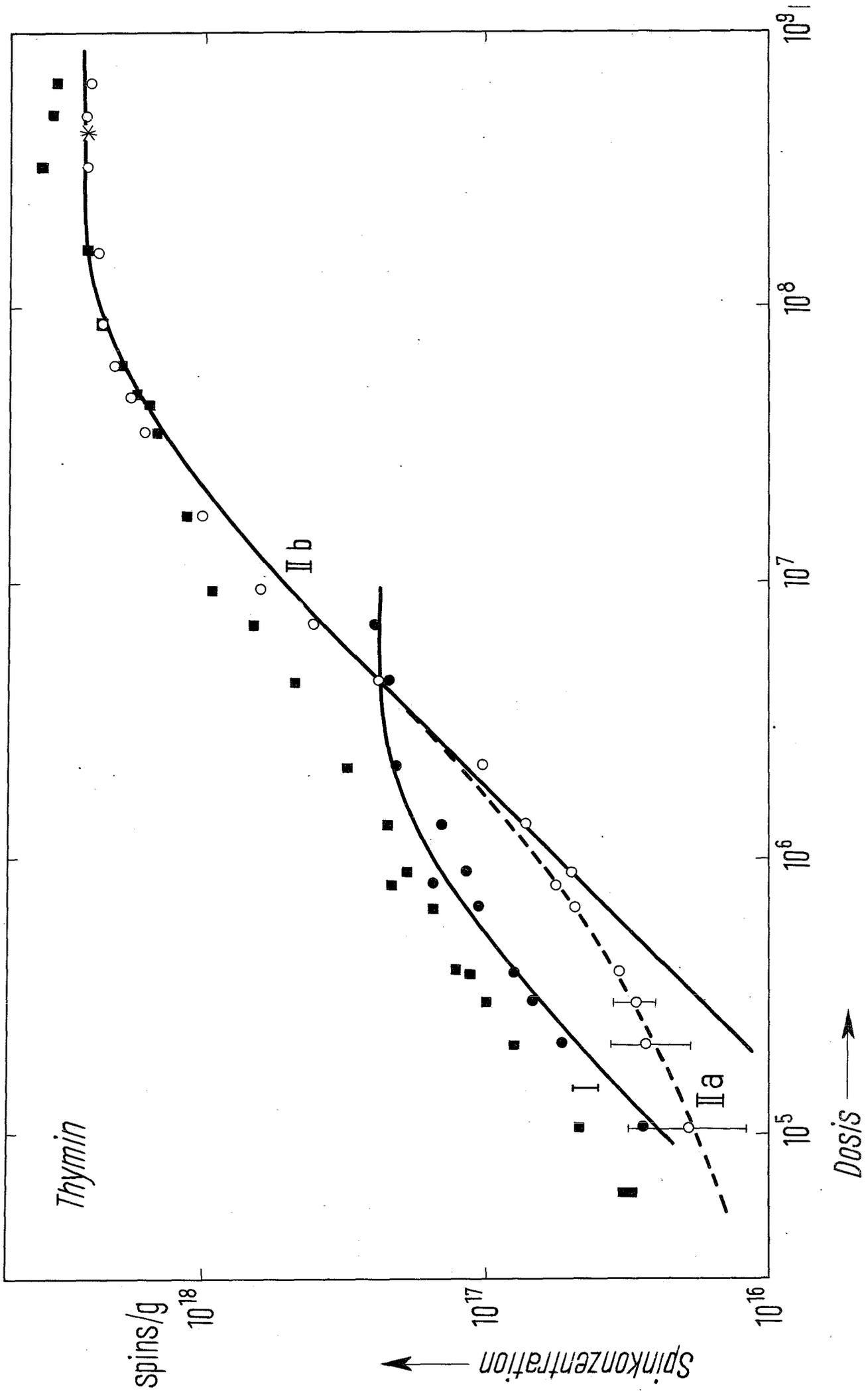


Abb. 26 Anpassung der Ml-Kurve (\blacktriangle) aus Abb. 20 an die zugehörige Kurve der Gesamtspinkonzentration (\blacksquare) aus Abb. 16. Wegen \bullet und der durchgezogenen Kurve s. Abb. 25. Wegen der gestrichelten Linie s. Text. * bezeichnet den sich aus der Ausheizkurve Abb. 22 ergebenden Meßwert von 40% der Gesamtspinkonzentration.

