

Grundlagen und Anwendungen der Strahlungschemie

Sechs Vorträge, gehalten anlässlich der von der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie am 23. September 1964 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich veranstalteten Informationstagung

Grundlagen der Strahlungschemie

Von TINO GÄUMANN

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

1. Was ist Strahlungschemie?

Für die Ausführung einer chemischen Reaktion müssen wir dem System Energie in irgendeiner Form zuführen, um die Reaktion auszulösen und allenfalls in Gang zu halten. In der Strahlungschemie wird das Reaktionssystem entweder mit hochenergetischen Photonen bestrahlt oder mit Elementarteilchen (Elektronen, Protonen, α -Teilchen) bombardiert. Die Energie dieser Photonen und Elementarteilchen ist sehr groß gegenüber der Energie der chemischen Bindung. Wird das Elektronenvolt als Energieskala benützt, so ist die Energie einer Bindung in der Größenordnung einiger eV, während die Bestrahlungsenergie ungefähr eine Million mal größer ist; sie liegt also im Gebiet von MeV. Über die Vor- und Nachteile der Anwendungen dieser hohen Energien soll Sie die vorliegende Tagung aufklären; ich möchte hier nur vorausschicken, daß es sich bei der Strahlungschemie um ein relativ junges Wissensgebiet handelt, das primär durch die Entwicklung der Atomreaktoren gefördert wurde. Wenn die Strahlungschemie sich heute weitgehend von diesen gelöst hat, so handelt es sich doch um einen Teil der Chemie, der noch in den Kinderschuhen steckt. Demzufolge ist die Anzahl der positiven und negativen Überraschungen Legion. Dies mag dem Industriemann oft Kopfzerbrechen bereiten, während für den Wissenschaftler das Abenteuer der Entdeckung einen steten Ansporn darstellt.

2. Physikalischer Vorgang der Energieabsorption

Über die physikalischen Wechselwirkungen zwischen hochenergetischen Teilchen und Materie sind wir heute recht gut im Bild. Nehmen wir vorerst ein hochenergetisches γ -Quant. Die Wechselwirkung bei der Durchstrahlung der Materie spielt sich im wesentlichen mit den Elektronen ab. Die gesamte Energie des γ -Quants kann von einem einzelnen Elektron aufgenommen werden: Das Quant verschwindet, dafür besitzt ein einzelnes Elektron nahezu die entsprechende kinetische Energie. Es wird von seinem Kern losgerissen und durchquert seinerseits die Materie. Diese Form der Energieabsorption wird photoelektrischer Effekt genannt. Die gesamte Energie des Quants verschwindet in einem Absorptions-

prozeß, dafür taucht ein Elektron mit einer entsprechenden Translationsenergie auf. Der photoelektrische Effekt ist vorab bei Energien unterhalb 0,1 MeV wesentlich.

Bei der sogenannten Compton-Wechselwirkung kommt es zu einem Zusammenstoß zwischen Quant und Elektron, das Quant wird abgelenkt und muß demzufolge aus Gründen der Impulserhaltung einen Teil seiner Energie an das Elektron abgeben. In Analogie zum photoelektrischen Effekt wird wiederum ein Elektron freigesetzt; im Gegensatz dazu bleibt aber ein Quant niedrigerer Energie erhalten.

Beginnen wir mit einem Quant von 1 MeV Energie, so wird es die ersten neun Zehntel seiner Energie über Compton-Wechselwirkung verlieren, den letzten Zehntel gibt es an ein Photoelektron ab. Im wesentlichen werden also längs der Bahn des Quants hochenergetische Elektronen freigesetzt. Diese treten als geladene Partikel ihrerseits in Wechselwirkung mit andern Elektronen und geben einen Teil an diese ab. Bis zum Schluß ist der größte Teil der Energie des Quants in kinetische Energie von Elektronen umgewandelt. Das Spektrum dieser kinetischen Energie ist sehr groß, mit andern Worten spielt es strahlungschemisch keine sehr große Rolle, welches die Anfangsenergie des Quants war.

Ich möchte hier noch auf einen speziellen Punkt hinweisen, der bei der Strahlungschemie häufig mißverstanden wird: Die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie spielt sich in dem für die Strahlungschemie wichtigen Energiegebiet beinahe ausschließlich mit den Elektronen ab, d.h. es wird keine radioaktive Umwandlung vollzogen. Im Gegensatz zur Radiochemie, die sich mit den Eigenschaften radioaktiver Materie befaßt, werden die Produkte der strahlungschemischen Umsetzung nicht radioaktiv. Die Abschirmprobleme der Strahlungschemie werden einzig durch die Strahlungsart bedingt. Nimmt man die Substanz aus dem Strahlungsfeld, so ist sie nur chemisch transformiert.

3. Vergleich mit andern Energiearten

Wir wollen im folgenden zu verstehen suchen, wie einer zweiatomigen Molekel AB Energie zugeführt werden kann.

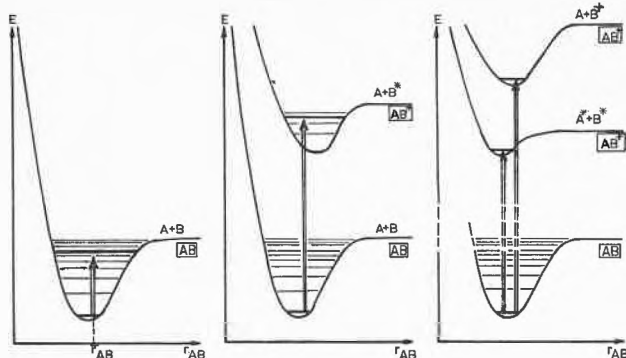


Abb. 1
Thermische Anregung

Abb. 2
Photochemische
Anregung

Abb. 3
Strahlungschemische
Anregung

Im Grundzustand wird sich die Molekel in einer Potentialmulde befinden, die durch die Potentialkurve AB und den Gleichgewichtszustand $\bar{r}_{AB}$ charakterisiert wird. Erwärmen wir die Molekel, d. h. führen wir ihr thermische Energie zu, so beginnen die beiden Kerne stärker gegeneinander zu vibrieren: Sie werden auf ein höheres Vibrationsniveau gehoben. Allenfalls reicht die thermische Energie aus, die Molekel in die beiden Radikale A und B zu dissoziieren. Die hierzu benötigte Energie nennen wir die Dissoziationsenergie der Bindung $A-B$.

Bei einem photochemischen Prozeß regen wir im Gegensatz dazu nicht die Kerne, sondern die Elektronen an: Ein Elektron wird auf eine höherenergetische Bahn gehoben, die chemische Bindung wird dadurch verändert und gibt Anlaß zu einer neuen Potentialkurve AB^* . Der Stern soll bedeuten, daß sich die Molekel in einem angeregten Zustand befindet. Die angeregte Molekel kann entweder durch Aussendung der überschüssigen Energie als Fluoreszenzstrahlung oder über innere Konversion wieder in den Grundzustand zurückfallen, wobei sie bei geeigneter Lage der beiden Potentialkurven eventuell in die beiden Bruchstücke A und B zerfällt, oder sie kann ihrerseits eine Reaktion eingehen. Wesentlich bei photochemischen Prozessen ist, daß ein definierter elektronischer Zustand erreicht wird, welcher der Absorption eines Lichtquants entspricht.

In Analogie hierzu spielt sich der strahlungschemische Prozeß ebenfalls mit den Elektronen der Molekel ab, aber die absorbierte Energie wird mehrheitlich durch Elektronen übertragen. Das grundsätzliche Bild ist also gleich wie bei photochemischen Prozessen, es werden aber verschiedene und außerdem höhergelegene Niveaux erreicht. Wie wir gesehen haben, können dabei auch Elektronen freigesetzt werden, so daß ein positives Ion zurückbleibt.

Fassen wir zusammen: Bei der thermischen Anregung manifestiert sich die Energiezunahme in der thermischen Bewegung der Kerne. Bei der photochemischen und radiolytischen Bestrahlung wird die Energie primär an ein Elektron abgegeben; es wird eine höhere Potentialkurve erreicht. Handelt es sich bei photochemischen Reaktionen um eine, wohldefinierte Potentialkurve, die

der Energie des absorbierten Lichtquants entspricht, so können bei strahlungschemischen Absorptionsprozessen prinzipiell beliebige Zustände erreicht werden, auch solche von Ionen.

4. Chemischer Vorgang der Energieabsorption

Bei der Absorption der hochenergetischen Strahlung entstehen angeregte Molekeln und Ionen, wie dies in Abb. 4 dargestellt ist. Der Vorgang der Energieabsorption benötigt eine Zeit in der Größenordnung von 10^{-15} sec, ist also sehr rasch gegenüber der Kernbewegung. Die angeregte Molekel AB^* kann unter Aussendung der Fluoreszenzstrahlung $h\nu$ in den Grundzustand zurückfallen; sie kann Reaktionen unter Bildung von Produkten eingehen oder in zwei Radikale A und B zerfallen.

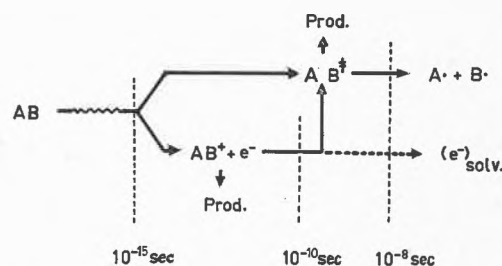


Abb. 4. Reaktionsmöglichkeiten für eine bestrahlte Molekel

Im flüssigen Zustand ist die Lebensdauer des Ions auf etwa 10^{-10} sec begrenzt, da das Elektron im allgemeinen nicht aus dem Coulomb-Feld des positiven Ions entweichen kann und rasch wieder unter Bildung einer angeregten Molekel eingefangen wird. Eine Ausnahme bilden bestimmte Verbindungsklassen, wie z. B. Wasser und niedere Alkohole. Hier wird das Elektron vom Lösungsmittel solvatisiert und hat eine Lebensdauer bis zu einigen hundert Mikrosekunden. Die Untersuchungen der Reaktionen dieses solvatisierten Elektrons stellen momentan wissenschaftlich eines der wichtigsten und aufregendsten Gebiete der Strahlungschemie dar. Das positive Ion kann – speziell in Gasphase – die aus der Massenspektroskopie wohlbekannten Ionenmolekülreaktionen eingehen. Nach etwa 10^{-8} sec bleiben als Reaktionspartner einzig die Radikale A und B und allenfalls noch Molekel in Triplettzuständen übrig.

Eine Molekel hat also prinzipiell die Möglichkeit, in drei verschiedenen Zuständen zu reagieren:

1. im angeregten Zustand,
2. als Ion,
3. als Radikal.

5. Spezielle Probleme der Strahlungschemie

5.1. Der G-Wert

In der Photochemie ist es üblich, die Quantenausbeute als Maß für Induzierung einer Reaktion zu verwenden. Dies ist in der Strahlungschemie nicht möglich, da ein

einzelnes Quant sehr viele chemische Reaktionen induziert. Statt dessen wird der *G*-Wert verwendet, der angibt, wie viele Molekel einer bestimmten Sorte pro 100 eV absorbiertener Energie gebildet werden. Ein $G(\text{H}_2) = 5$ besagt beispielsweise, daß pro 100 eV absorbiertener Energie fünf Wasserstoffmolekel produziert werden. Für normale Produkte sind *G*-Werte zwischen 1 und 5 üblich. Da die Energie einer chemischen Bindung etwa 4 eV beträgt, müssen Reaktionen mit *G*-Werten größer als 25 Kettenreaktionen sein, welche die Strahlung nur als Zündung benötigen. In solchen Fällen werden häufig *G*-Werte von einigen Zehntausend erreicht. Der Wegfall eines Katalysators und die freie Wahl der Reaktionstemperatur sprechen bei solchen Reaktionen häufig für die Verwendung hochenergetischer Strahlung. Strahlungstabile Substanzen, wie z.B. Biphenyl, besitzen *G*-Werte für die Zersetzung (*G*[Biphenyl]) von etwa 0,3.

5.2. Die absorbierte Dosis

Als Einheit der integrierten Dosis hat man das rad definiert: 1 rad entspricht einer Energieabsorption von 100 erg/g. Dies ist für die meisten Prozesse eine sehr kleine Menge, statt seiner wird das krad (10^3 rad) oder das Mrad (10^6 rad) verwendet. Als Faustregel gilt, daß bei einem Prozeß mit einem *G*-Wert von 1 und einer absorbierten Dosis von 1 Mrad $1 \mu\text{ Mol}$ pro Gramm Substanz gebildet wird. Außer bei Kettenreaktionen sind demzufolge recht hohe Dosen notwendig. Diese werden aber in den meisten Fällen mit Beschleunigern erreicht, deren Dosen leichter in kWh angegeben werden können. Die diesbezüglichen Umrechnungsfaktoren sind:

$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Joule} = 3,6 \cdot 10^{13} \text{ erg} = 360 \cdot w \cdot \text{Mrad}$, wobei *w* das Gewicht (in kg) des Materials bedeutet, das die Energie absorbiert hat.

5.3. Einfluß der Strahlungsart

Der Verlauf der chemischen Reaktion ist nicht ganz unabhängig von der Art der verwendeten Strahlung, da diese nicht kontinuierlich absorbiert wird. Energieportionen, deren Größe im Mittel vielleicht 100 eV beträgt, werden in einem kleinen Volumen, dem primären mikroskopischen Reaktionszentrum, deponiert. Wenn wir unsere Substanz mit γ -Quanten durchstrahlen, werden wir durch die ganze Substanz hindurch eine einigermaßen gleichmäßige Verteilung der einzelnen Reaktionszentren (Abb. 5) haben, deren Durchmesser 50 Å und deren mittlerer Abstand einige tausend Ångström betragen mag. Bei der Bestrahlung mit Elektronen wird das gleiche Reaktionsgeschehen beobachtet, nur spielt sich dieses entsprechend der geringeren Eindringtiefe der Elektronen in einer dünneren Schicht der zu bestrahlenden Substanz ab. Gegenüber Elektronen ist die Geschwindigkeit geladener Kerne infolge ihrer größeren Maße viel kleiner. Das hat zur Folge, daß die einzelnen Reaktionszentren näher zusammenrücken, im Fall von α -Teilchen überlappen sie sich unter Bildung eines Reaktionszylind-

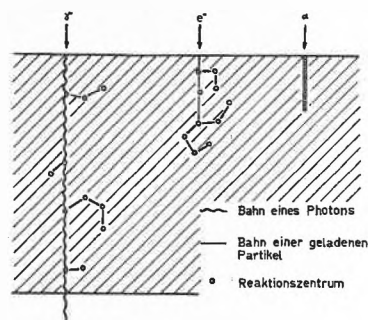


Abb. 5. Absorption hochenergetischer Strahlung in Materie

ders. Rasche Reaktionen kurzlebiger Teilchen werden sich in diesen Reaktionszonen abspielen, während langsame Reaktionen, z.B. ein Teil der Radikalreaktionen, einer homogenen Verteilung in Lösung entsprechen. Rücken die Reaktionszentren näher zusammen, können zwei kurzlebige Teilchen aus benachbarten Reaktionszentren miteinander in Reaktion treten. Die Bestrahlung mit geladenen Kernen hat daher zur Folge, daß Reaktionen kurzlebiger Teilchen gegenüber den Gleichgewichtsreaktionen der Radikale favorisiert werden.

5.4. Energie- und Ladungstransfer

Es ist nicht immer so, daß dasjenige Molekül, das eine Energieportion aufgenommen hat, schließlich Träger der chemischen Reaktion sein wird. Handelt es sich um ein Ion, so kann es seine Ladung auf eine Molekel mit niedrigerem Ionisationspotential übertragen. Die Molekelart mit dem tiefsten Ionisationspotential ist dann gewissermaßen der Schwarze Peter, der mit seiner positiven Ladung sitzenbleibt und die Reaktion ausführen muß. Dasselbe kann auch von elektronischen Anregungszuständen und Radikalen gesagt werden. Dies bedeutet, daß die Energie wohl vom Lösungsmittel aufgenommen wird, daß aber schließlich eine gelöste Substanz der Reaktionsträger ist. Wenn sie in kleiner Konzentration vorliegt, kann so allenfalls auch bei kleinen Dosen die Ausbeute, bezogen auf diese Substanz, sehr gut sein. Von dieser Energieübertragung wird beispielsweise bei den flüssigen Szintillatoren Gebrauch gemacht. Solche Übertragungen sind auch in der Photochemie bekannt, da aber in der Strahlungschemie bedeutend mehr hochgelegene Zustände erreicht werden, ist auch die Zahl der Möglichkeiten größer.

6. Zusammenfassung

Ich versuchte Ihnen zu zeigen, welches die Grundlagen der Strahlungschemie sind. Als Reaktionspartner werden elektronisch angeregte Molekeln, Ionen und Radikale erzeugt. Infolge der hohen Energie der einfallenden Strahlung können eine Vielzahl von hochgelegenen Energieniveaus der Molekeln erreicht werden. In den einzelnen Reaktionszentren der primären Energieabsorption ergeben sich infolge der hohen Konzentration

solcher energiereicher Molekeln Möglichkeiten zu Reaktionen, die nicht dem thermischen Gleichgewicht entsprechen. Für Reaktionen außerhalb dieser primären Reaktionszonen gelten die normalen Gesetze der chemischen Kinetik. Da der Vorgang der Energieabsorption temperaturunabhängig ist, kann die Temperatur des Systems den Sekundärreaktionen angepaßt werden. Durch die Wahl von Strahlungsart und -energie kann der Ort und die Art der Reaktion variiert werden. Es mag scheinen, daß die Vielzahl der Möglichkeiten in einem System in einer Vielzahl der Produkte resultiert. Die weiteren Ausführungen des heutigen Tages werden Ihnen zeigen, daß die Anzahl der in einem speziellen Fall eingeschlagenen Reaktionswege diejenige üblicher chemischer Reaktionen oft nicht übersteigt und daß in manchen Fällen eine verblüffende Einheitlichkeit des Reaktionsgeschehens beobachtet werden kann.

Ich möchte auch an dieser Stelle dem Schweizerischen Nationalfonds für die großzügige Unterstützung unserer strahlungsschemischen Arbeit herzlich danken.

7. Literatur zum Thema

- H. MOHLER (Herausgeber), *Chemische Reaktionen ionisierender Strahlen*, Sauerländer, 1958.
- J. J. HARWOOD, H. H. HAUSNER, J. G. MORSE und W. G. RAUCH (Herausgeber), *The Effects of Radiation on Materials*, Reinhold Publ. Corp., 1958.
- A. CHARLESBY, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, 1960.
- A. J. SWALLOW, *Radiation Chemistry of Organic Compounds*, Pergamon Press, 1960.
- A. CHAPIRO, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, 1962.
- J. F. KIRCHNER und R. E. BOWMAN (Herausgeber), *Effects of Radiation on Materials*, Reinhold Publ. Corp., 1964.
- J. W. T. SPINKS und R. J. WOODS, *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons, 1964.