

Physikalische Chemie der ionisierenden Strahlung*

Von ROLF E. BÜHLER

Laboratorium für physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8006 Zürich

Abstract

Physico-chemical aspects related to the interaction of ionizing radiation with matter are discussed. They are either specific problems of radiation, or general problems of chemical kinetics and spectroscopy, for which radiation serves as a tool. Examples are: the electron thermalization, the formation of free ions from primary ion pairs, the pion irradiation, the use of radiation-chemical systems as a reagent for specific reactions, the consequences of radical charge-transfer complexes and ionic inner complexes in chemical kinetics, and the chemistry of muonium.

I. Einleitung

Einen Überblick über die physikalische Chemie der ionisierenden Strahlung zu vermitteln, ist in seiner Allgemeinheit ein äußerst umfangreiches Unterfangen. In der Vielfalt von Aspekten ist eine Beschränkung auf eine kleine Auswahl von typischen Problemen unumgänglich. Diese wird unausweichlich subjektiver Art sein, ausgerichtet auf eigene Arbeiten und Interessen. Dennoch sind die hier diskutierten Beispiele gleichzeitig repräsentativ für einige der aktuellsten Probleme.

Das zentrale Problem der physikalischen Chemie ionisierender Strahlung und damit der Strahlungschemie im allgemeinen ist die Frage nach der Primär-Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie und der damit initiierten Folgeprozesse. Unter ionisierender Strahlung sind dabei nicht nur die am besten bekannten Strahlungen, nämlich γ -Strahlung, Röntgenstrahlung und Elektronenstrahlung, zu verstehen, sondern ganz allgemein alle schnellen Teilchen, deren Wechselwirkungsenergien mit Molekülen zu Ionisation führen können. Dazu gehören auch die Ionen hoher kinetischer Energie und die schweren Kernteilchen wie Protonen (p), Müonen (μ^+ , μ^- und μ^0) und Pionen (π^+ , π^- und π^0). Die letzteren gewinnen heute an Bedeutung wegen ihrer zunehmenden Verfügbarkeit von neuen Teilchenbeschleunigern der Kernphysik. In Abb. 1 ist die Primär-Wechselwirkung schematisch dargestellt. Die dabei entstehenden sekundären Elektronen haben aufgrund der Energieverteilung (s. Abb. 1) mindestens zur Hälfte genügend Energie, um auf ihrem Thermalisierungsweg weitere Ionisationen und elektronische Anregungen von Nachbarmolekülen zu bewirken. Da ihre Reichweite

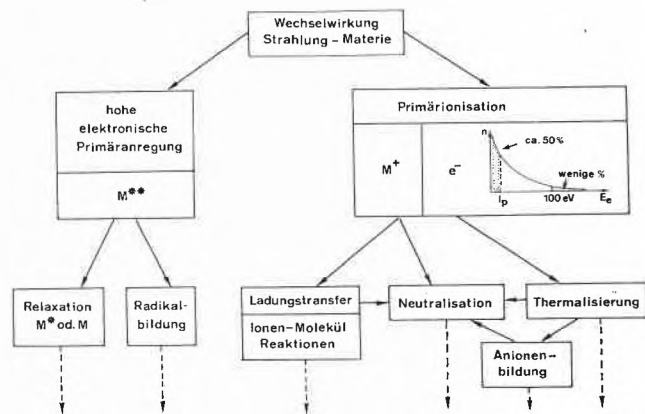


Abb. 1. Schema der Primär-Wechselwirkung ionisierender Strahlung mit Materie (am Beispiel eines kondensierten Systems). Für die Sekundärelektronen ist ein typisches Energiespektrum wiedergegeben (I_p = Ionisationspotential)

selbst nur wenige \AA beträgt (für ein 100 eV Elektron typisch etwa 10 \AA in kondensierten Systemen), befinden sich praktisch alle Folgeprodukte innerhalb weniger Molekelabstände. Es bilden sich lokale Zentren hoher Teilchenkonzentration (englisch: *spur*). Jeder längs der Bahn eines Strahlteilchens statistisch verteilte Primär-

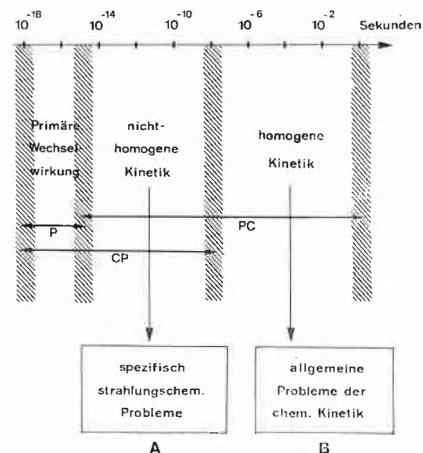


Abb. 2. Zeitbereiche der strahleninduzierten Prozesse. Der Bereich primärer Wechselwirkung entspricht z. B. der mittleren Vorbeiflugzeit eines Strahlteilchens oder einer vertikalen elektronischen Anregung (P = Bereich vorwiegend physikalischer Prozesse, CP = ungefähre Bereich chemisch-physikalischer Probleme, PC = Bereich physikalisch-chemischer Probleme)

* Erweiterte Fassung der Antrittsvorlesung des Autors an der ETH vom 28. Juni 1973. In diesem Artikel erwähnte eigene Forschungsarbeiten wurden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Akt führt zu einem solchen lokalen Zentrum hoher Konzentration an reaktiven Teilchen. Im Gesamtsystem entsteht damit eine sehr nichthomogene Verteilung. In einer ersten Phase werden sich deshalb Reaktionen in diesen lokalen Zentren überlagern mit einer diffusionsbedingten Homogenisierung der reaktiven Teilchen. Es ist dies der Bereich der spezifisch strahlungsschemischen Probleme (Periode A in Abb.2). Nach Abschluß der Homogenisierung (typisch 10^{-8} s) folgt der Bereich homogener Reaktionskinetik. Deren Probleme sind allgemeiner Art und im wesentlichen losgelöst von der ursprünglichen Art der Initiierung (Periode B in Abb.2). Im folgenden werden typische Beispiele zu den beiden Perioden A und B diskutiert.

2. Spezifische strahlungsschemische Probleme

Der Zeitbereich A (Abb.2) ist gekennzeichnet durch die diffusionsbedingte Homogenisierung der anfänglich in lokalen Zentren erzeugten Reaktanten, wie Radikale, elektronisch angeregte Zustände, Ionen und freie Elektronen. In dieser Periode sind die Bewegungen und Reaktionen der geladenen Teilchen stark vom gegenseitigen Coulomb-Feld beeinflusst. Wegen ihrer hohen Beweglichkeit haben dabei die relativ freien Elektronen besondere Bedeutung.

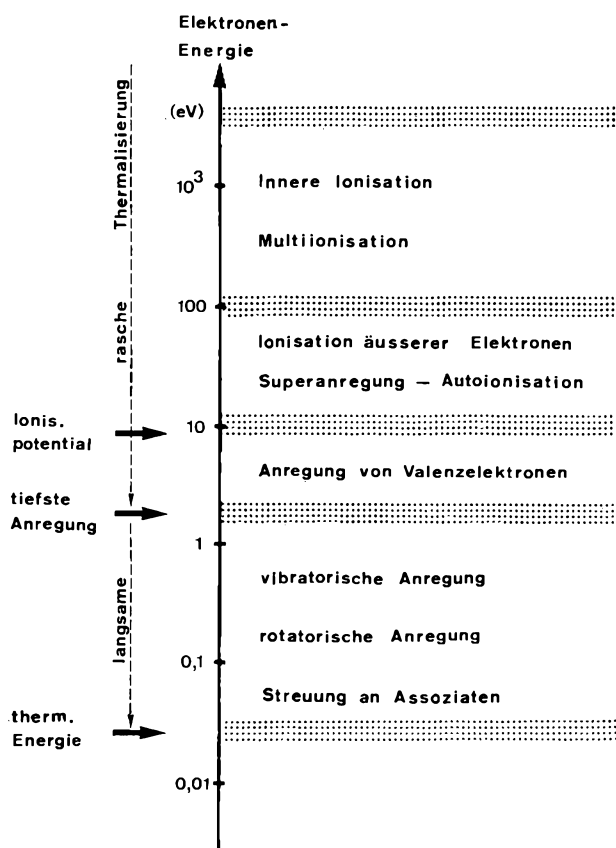


Abb.3. Thermalisierungsprozesse für die Sekundärelektronen

2.1 Thermalisierung der Sekundär-Elektronen

Die mit einem breiten Energiespektrum (Abb.1) erzeugten Sekundär-Elektronen verlieren in ihren weiteren Kollisionen mit umgebenden Molekülen sehr rasch ihre kinetische Energie, anfangs durch Multi-Ionisation und Ionisation aus tiefer liegenden Orbitalen, dann durch Ionisation der äußersten Elektronen und durch Superanregung, gefolgt von Autoionisationsprozessen, und weiter im Subionisationsbereich ($I_p > E > E_{exc}$) nur noch durch elektronische Anregung der Moleküle, wie dies in Abb.3 schematisch dargestellt ist. Man weiß heute, daß der Energieverlust über diese Stufen sehr viel rascher vor sich geht als die Thermalisierungsschritte im Bereich der Energien unterhalb des untersten Anregungsniveaus der beteiligten Molekeln. Die in diesem Subanregungsbereich wirksamen Energieübertragungsprozesse umfassen die vibratorische Anregung, die rotatorische Anregung und die Streuung der Elektronen an Molekel-Assoziaten. Es scheint, daß die Reichweite der Elektronen (ihre Distanz vom Mutterion im Moment erreichter Thermalisierung) dominant durch diese Prozesse gesteuert wird. Leider sind, besonders für kondensierte Systeme, auf molekularer Basis noch sehr wenig quantitative Daten verfügbar. Deren Verarbeitung und Korrelation mit den Modellvorstellungen der Elektronen-Thermalisierung ist deshalb eine vordringliche Aufgabe strahlungsschemischer Forschung. Die drei voraussichtlich wichtigsten Prozesse werden im folgenden an Beispielen erläutert.

2.11 Vibratorische Anregung. Falls durch Anlagerung eines Subanregungselektrons ein kurzlebiger anionischer Zustand entsteht, dessen Lebenszeit größer ist als eine Schwingungsperiode der Molekel, so kann Energie auf die verschiedenen vibratorischen Freiheitsgrade übergehen. Bei einer nachfolgenden Autoionisation wird das ejektierte Elektron entsprechend niedrigerer Energie sein. Am Beispiel des N_2 -Moleküls in der Gasphase¹ (Abb.4) ist ersichtlich, daß ein relativ großer Energieverlust resultieren kann.

2.12 Rotatorische Anregung. Die rotatorische Anregung durch Elektronen scheint sowohl direkt *via* permanente oder induzierte Dipole und Quadrupole der Moleküle, als auch *via* anionische Zustände zu erfolgen. Nur für das H_2 -Molekül in Gasphase sind experimentelle Daten bekannt. Abb.5 zeigt den Wirkungsquerschnitt rotatorischer Anregung für zwei $\Delta J=2$ -Übergänge^{2,3}. Auch wenn mit anderen Anregungsprozessen vergleichbare Häufigkeit vorliegt so beträgt jedoch die Energieabgabe pro Elektronen-Impakt nur etwa 10^{-3} bis 10^{-4} eV. Die Bedeutung für die Elektronen-Thermalisierung ist deshalb recht gering⁴.

2.13 Streuprozesse an Molekül ASSOZIATEN. Man weiß, daß Flüssigkeiten in ihrer Struktur vorgeformte Potentialmulden besitzen, in denen thermalisierte Elektronen

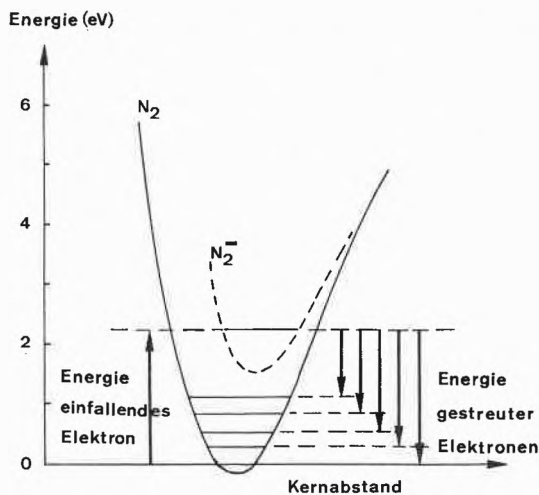


Abb.4. Vibratorische Anregung eines Stickstoffmoleküls durch Elektronen-Impakt (Gasphase)¹

eingefangen werden können. Absorptionsspektren im nahen Infrarot und sichtbaren Wellenlängenbereich sind für solche eingefangene Elektronen bekannt. Die Potentialmulden werden zum Teil verursacht durch Assoziatbildung der Lösungsmittelmoleküle. Während des Elektronen-Thermalisierungs-Prozesses wirken solche Potentialmulden als Elektronenstreucentren. Wegen des Impulserhaltungssatzes erfolgt dabei Energieübertragung an solche Assoziat. Es gibt Hinweise dafür, daß solche Streuprozesse an Assoziaten sehr wesentlich sind für die Thermalisierungsreichweiten der Elektronen⁵.

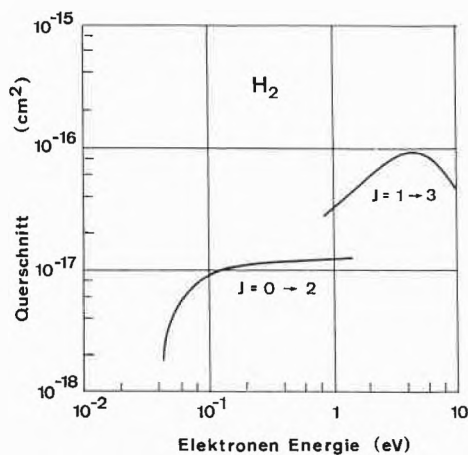


Abb.5. Rotatorische Anregung eines Wasserstoffmoleküls. 0 → 2-Übergang aus Elektronenschwarm-Experimenten von ENGELHARDT und PHELPS², 1 → 3-Übergang aus Experimenten mit einem monoenergetischen Elektronenstrahl nach EHRHARDT und LINDER³

2.2 Bildung freier Elektronen

Die Thermalisierungsreichweite eines Elektrons sei r . Die Gesamtheit der thermalisierten Sekundär-Elektronen weisen dann eine Dichteverteilung $n_0(r)$ auf (Index 0

bezeichnet die Anfangsverteilung eben thermalisierter Elektronen). Diese Verteilung ist stark abhängig von den im Vorkapitel diskutierten Thermalisierungsprozessen und stellt deshalb eine wichtige Informationsquelle für diese Thermalisierungsschritte dar. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron im Abstand r vom Mutterion aus dem Coulomb-Feld des betreffenden Kations entweichen kann, ist

$$W(r) = e^{-r_c/r} \quad (1)$$

mit
$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k T} = \text{Onsager-Radius.}$$

Alle andern wandern zum Kation zurück und neutralisieren. Der Anteil freier Elektronen errechnet sich deshalb nach

$$\frac{N(\text{freie Elektronen})}{N(\text{total Elektronen})} = \int_0^\infty n_0(r) \cdot e^{-r_c/r} 4\pi r^2 \cdot dr. \quad (2)$$

Experimentell kann dieses Verhältnis bestimmt werden, indem man die Ausbeute an abgefangenen Elektronen in Funktion der Konzentration eines Elektronenfängers bestimmt. Abb.6 zeigt den typischen Verlauf der Kon-

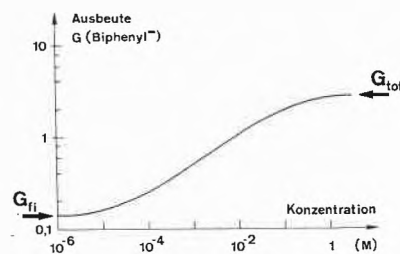


Abb.6. Ausbeute an Elektronen, die mit Biphenyl als Elektronenfänger (englisch: scavenger) reagierten, in Funktion der Fängerkonzentration. Der G-Wert gibt die Ausbeute in Anzahl Teilchen pro 100 eV absorbierten Energie an. Die beiden asymptotischen G-Werte sind: G_{fi} = Ausbeute an freien Ionen (bzw. Elektronen), G_{tot} = Ausbeute an Elektronen, die im bestrahlten System maximal für Reaktionen zur Verfügung stehen

zentration von so reagierenden Elektronen (als Konzentration eines Fänger-Anions wiedergegeben). Für die Extremfälle sehr kleiner und sehr großer Fängerkonzentration ergeben sich die Ausbeuten freier Elektronen bzw. total verfügbarer Elektronen. Diese Werte sind unabhängig von der Wahl des Elektronenfängers, einzig bestimmt durch das Lösungsmittel, und ihr Verhältnis entspricht demjenigen von Gl. (2). Das System mit über-

¹ L.C. CHRISTOPHOU, *Atomic and molecular radiation physics*, Wiley-Interscience, London 1971, S. 348 ff.
² A. G. ENGELHARDT und A. V. PHELPS, *Physic. Rev.* 131 (1963) 2115.
³ H. EHRHARDT und F. LINDER, *Physic. Rev. Letters* 21 (1969) 419.
⁴ Eine rotatorische Anregung via Anionenbildung wurde kürzlich für N_2 gefunden: J. COMER und M. HARRISON, *J. Physics B: At. Molec. Physics* 6 (1973) 170.
⁵ G. C. ABELL und K. FUNABASHI, *J. Chem. Physics* 58 (1973) 1079.

lagerter Reaktion mit einem Elektronenfänger (Abb. 6) läßt sich beschreiben durch die partielle Differentialgleichung nach SMOLOUCHOVSKY⁶ [$n(r, t)$ = Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen, D = Diffusionskonstante, k_F = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion des Elektrons mit dem Fänger, c_F = Konzentration des Fängers]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) + r_c \frac{\partial n}{\partial r} \right] - k_F c_F n. \quad (3)$$

Auf der rechten Seite erscheint, in dieser Reihenfolge, ein Diffusionsterm, ein Coulomb-Term und der Term für chemische Reaktion. Als Randbedingung gilt $n(r, 0) = n_0(r)$. Unter Voraussetzung bekannter Funktion $n_0(r)$ kann die Smolouchovsky-Gleichung z. B. mit Laplace-Transformation und anschließender numerischer Rechenmethoden gelöst werden. ABELL und FUNABASHI⁵ haben den theoretischen Verlauf für verschiedene angenommene Verteilungsfunktionen $n_0(r)$ mit einer Vielzahl von experimentellen Resultaten (nach Abb. 6) verglichen und dabei festgestellt, daß die beste Übereinstimmung mit folgender Exponentialverteilung gefunden wird (überraschenderweise nicht mit einer Gauß-Verteilung, wie früher angenommen wurde):

$$n_0(r) = \frac{a}{r^2} \cdot e^{-r/b} \quad [a = \text{Proportionalitätsfaktor}]. \quad (4)$$

Der Parameter b ist ein Maß für die mittlere Thermalisierungsstanz und damit ein Maß für die Wirksamkeit der Thermalisierungsprozesse (s. Kapitel 2.11 bis 2.13). Typische Werte für b sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

| Lösungsmittel | b |
|-----------------|-------------|
| <i>n</i> -Hexan | 56 Å |
| Neopentan | 250 Å |
| Argon (flüssig) | etwa 1000 Å |

Die Werte für die beiden Alkane überraschen. Man vermutet heute, daß die Assoziatbildung im Lösungsmittel (entsprechend Kapitel 2.13) für lineare Moleküle wie *n*-Hexan sehr viel ausgeprägter ist als für kugelige Molekülstrukturen wie Neopentan. Diese Vermutung wird noch verstärkt durch das Resultat für flüssiges Argon. Der Parameter b ist gegenwärtig die einzige experimentelle Information zur Thermalisierung der Elektronen in flüssigen Systemen, und eine detaillierte Korrelation mit der Flüssigkeitsstruktur muß noch erarbeitet werden.

2.3 Strahlung hoher Ionisationsdichte

Bis hierher wurde in der Diskussion immer nur ein isoliertes Elektron-Kation-Paar betrachtet. Obschon nicht ganz den Realitäten entsprechend, hat sich diese Modellvorstellung für Strahlung niedriger Ionisationsdichte bewährt. Für Strahlung hoher Ionisationsdichte (Protonen, Müonen, Pionen usw.) wird das Modell isolierter Ionenpaare kaum mehr stimmen, und das kinetische Modell in der Periode nichthomogener Prozesse wird zu ändern sein. Auch die Diffusionsprozesse werden durch die Überlappung der lokalen Reaktionszentren längs der Strahlteilchenbahn von Kugelsymmetrie in eine Zylindersymmetrie übergehen. Solche Probleme werden durch die projektierte Anwendung negativer Pionen für die Strahlentherapie besondere Wichtigkeit erlangen. Die π^- selbst haben zwar eine relativ kleine mittlere Ionisationsdichte (0,05 bis 2 eV/Å)*, aber am Ende des Thermalisierungsweges werden die π^- von Atomkernen eingefangen, die beim nachfolgenden Kernzerfall Teilchen hoher Ionisationsdichte erzeugen: zur Hauptsache Protonen (0,1 bis 10 eV/Å), α -Teilchen (2 bis 30 eV/Å), ⁷Li-Kerne (15 bis 40 eV/Å) und ¹²C-Kerne (40 bis 90 eV/Å). Diese hohen Ionisationsdichten haben zur Folge, daß am Ende der π^- -Bahn eine sehr viel höhere Strahldosis ins System abgegeben wird (Abb. 7). Für den Therapeuten bedeutet dies eine kleine Dosis und damit kleine Schädigung des gesunden Gewebes auf dem Weg

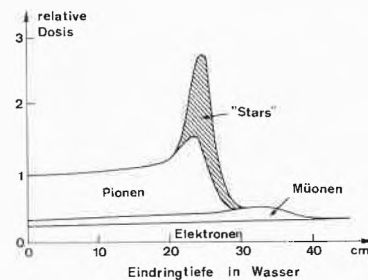


Abb. 7. Dosis-Tiefen-Kurve bei Bestrahlung mit negativen Pionen π^- von 96 MeV Energie (Müonen und Elektronen sind typische Strahlverunreinigungen)¹⁸. Die π^- haben eine Reichweite von rund 25 cm in Wasser und erzeugen dort *via* Kerneinfang Kernzerfälle. Die resultierenden energetischen Kernteilchen zeigen hohe Ionisationsdichte und führen zur starken Dosisanhebung (Region der «Stars»)

(z. B. zum Tumor) und hohe Strahldosis im abzutötenden Tumor. Es ist wichtig, zu erkennen, daß nur im Zeitbereich nichthomogener Kinetik Änderungen in Abhängigkeit der Ionisationsdichte zu erwarten sind. In homogenen Reaktionssystemen, also für Prozesse im Mikrosekundenbereich und langsamer, werden keine Abhängigkeiten von der Strahlenart zu erwarten sein.

* Dies ist die mittlere Energieabgabe längs der Bahn des primären Strahlteilchens (in der Literatur als LET bezeichnet, d. h. linearer Energietransfer).

3. Allgemeine Probleme der chemischen Kinetik

Im Zeitbereich B, d.h. in der Periode homogener Reaktionskinetik (Abb. 1), sind die Probleme von allgemeinem physikalisch-chemischem Charakter. Die ionisierende Strahlung wird dabei als Hilfsmittel benützt zur Initiierung bestimmter Reaktionen oder zur selektiven Erzeugung von bestimmten Teilchenzuständen.

3.1 Strahleninduzierte, spezifische Reaktionen

Für verdünnte Lösungen ist die Primär-Wechselwirkung, wegen ihrer statistischen Verteilung, praktisch diejenige mit dem Lösungsmittel allein. Ein strahlungschemisch gut bekanntes Lösungsmittel kann deshalb selektives Reagenz sein für ein ausgewähltes reaktives Teilchen. Als Beispiel diene Wasser, das wohl bekannteste Lösungsmittel. Zu Beginn der homogenen Periode B (Abb. 1), d.h. etwa 100 ns nach der Strahleninitiierung, gibt es in Wasser die drei reaktiven Teilchen: das hydratisierte Elektron e_{aq}^- , das Hydroxylradikal OH und das Wasserstoffatom H (Tabelle 2). Ferner sind bereits die stabilen Produkte H_2 und H_2O_2 in der nichthomogenen Periode entstanden, und aus Neutralitätsgründen

Tabelle 2. Ausbeute an reaktiven Teilchen in bestrahlten wäßrigen Lösungen *

| System Nr. | Gelöste Komponente | G(e^-) | G(OH) | G(H) |
|------------|--|------------|-------|------|
| 0 | keine | 2,7 | 2,7 | 0,6 |
| 1 | N_2O gesättigt | — | 5,4 | 0,6 |
| 2 | Isopropanol z. B. | 2,7 | — | — |
| 3 | H^+ (pH = etwa 1) <i>t</i> -Butanol | — | — | 3,3 |

Reaktionen dazu

- (1) $e_{aq}^- + N_2O \rightarrow N_2 + OH^- + OH$
- (2) $H(OH) + (CH_3)_2CHOH \rightarrow H_2(H_2O) + (CH_3)_2\dot{C}OH$
- (3) $e_{aq}^- + H^+_{aq} \rightarrow H$
- (4) $OH + t\text{-Butanol} \rightarrow H_2O + \beta\text{-Radikal des Alkohols}$
(H reagiert mit *t*-Butanol sehr viel langsamer)

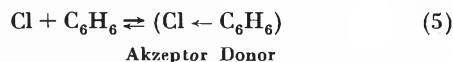
* G-Wert = Anzahl Teilchen pro 100 eV absorbierte Energie

sind hydratisierte Protonen H^+_{aq} gebildet worden, die sich im wesentlichen nur bei hoher Dosisleistung als pH-Änderung auswirken. Von den drei aufgezählten reaktiven Teilchen kann jedes einzeln durch entsprechende Lösungsmittelzusätze zu dominanten Reaktanten gemacht werden (Tabelle 2). Ein Beispiel zum Studium von OH-Reaktionen (in N_2O -gesättigter Lösung) folgt in Kapitel 3.2. Die überlagerten Reaktionen der verbleibenden ungefähr 10% Wasserstoffatome sind entweder vernachlässigbar oder können über Experimente im System 3 (Tabelle 2) bestimmt und rechnerisch berücksichtigt werden. Für die Untersuchung von Reaktionen des hydratisierten Elektrons werden die unerwünschten H- und OH-Radikale durch Radikalfänger

(z. B. Alkohole) in wesentlich weniger reaktive Teilchen verwandelt (α -Radikale des Alkohols). Mit solchen Systemen wurde in den vergangenen zehn Jahren eine riesige Menge von kinetischen Daten zu Elektronenreaktionen gesammelt⁷ und nicht zuletzt die Bedeutung des hydratisierten Elektrons für die Art der Strahlenschäden in biologischen Systemen erkannt. H-Atom-Reaktionen im System 3 (Tabelle 2) lassen sich besonders gut mit kinetischer ESR-Spektroskopie verfolgen⁸, denn die selektive Reaktivität der verschiedenen Spinzustände des H-Atoms hat starke Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung dieser Spin-Zustände zur Folge und damit eine reaktionsabhängige Verstärkung der ESR-Signale⁹).

3.2 Radikalische Charge-Transfer-Komplexe

Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel kann als strahlungschemisches Reagenz für Chloratome eingesetzt werden. Unter Vernachlässigung einiger Nebeneffekte entstehen durch Strahlung dominant ein sehr reaktives Chloratom und ein reaktionsträges CCl_3 -Radikal¹¹. Pulsradiolytische Untersuchungen an CCl_4 -Lösungen von Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen führten zur Identifizierung einer Reihe von kurzlebigen Chloratom-Charge-Transfer(CT)-Komplexen¹²:



Analoge Bromatom-CT-Komplexe entstehen in der Radiolyse der gleichen Aromaten in Bromoform-Lösung¹³. Die Energie des CT-Absorptionsmaximums, d.h. die CT-Energie [für $(Cl \cdot C_6H_6)$ 2,54 eV bzw. 490 nm] zeigt die theoretisch erwartete Abhängigkeit vom Ionisationspotential des Elektronen-Donators¹⁴. Die Lebenszeit solcher radikalischer Komplexe beträgt nur wenige Mikrosekunden. Ihre Existenz kann aber für den damit verknüpften Reaktionsablauf durch sterische Selektivität und auch durch die resultierende Stabilisierung des Halogen-Atoms wesentlich sein.

Auf Grund theoretischer Modellvorstellungen von MULLIKEN¹⁵ muß für polare Lösungsmittel erwartet

⁶ A. HUMMEL, *J. Chem. Physics* 48 (1968) 3268.

⁷ E. J. HART und M. ANBAR, *The hydrated electron*, Wiley-Interscience, New York 1970.

⁸ P. NETA, R. W. FESSENDEN und R. H. SCHULER, *J. Physic. Chem.* 75 (1971) 1654.

⁹ R. W. FESSENDEN, *J. Chem. Physics* 58 (1973) 2489. N. C. VERMA und R. W. FESSENDEN, *J. Chem. Physics* 58 (1973) 2501.

¹⁰ R. E. BÜHLER, *Radiat. Res. Rev.* 4 (1972) 233.

¹¹ R. E. BÜHLER, Radiation chemistry of the carbon-halogen bond. Review in *Chemistry of the carbon-halogen bond*, Series on Chemistry of functional groups (S. PATAI, ed.), J. Wiley & Sons, London 1973, S. 795–864.

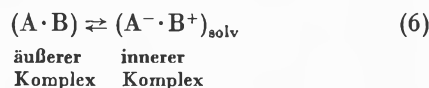
¹² R. E. BÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1558.

¹³ J. M. BOSSY, R. E. BÜHLER und M. EBERT, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1099.

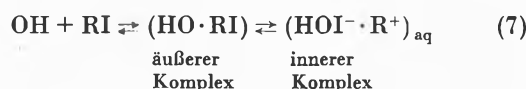
¹⁴ R. E. BÜHLER, *J. Physic. Chem.* 76 (1972) 3220.

¹⁵ R. S. MULLIKEN und W. B. PERSON, *Molecular complexes*, Wiley-Interscience, New York 1969.

werden, daß auch radikalische CT-Komplexe im Gleichgewicht mit entsprechenden Ionenpaaren stehen (MULLIKEN nennt die Ionenpaare innere Komplexe).



Experimentell war dieses Gleichgewicht nur für molekulare Komplexe bekannt. Auf der Suche nach OH-Radikal-Komplexen mit Alkyljodid in wäßrigen Lösungen (Reaktionssystem 1, Tabelle 2) gelang uns kürzlich der Nachweis folgender Reaktionsschritte¹⁶:



Der innere Komplex läßt sich identifizieren durch sein UV-Spektrum, dessen eine Bande identisch mit der Absorptionsbande des freien HOI⁻ ist. Durch Computersimulation des vollständigen, beteiligten Reaktionsmechanismus und durch die Optimierung bezüglich der experimentellen kinetischen Daten und der Produktzusammensetzung konnte die gleichzeitige Existenz des äußeren Komplexes bestätigt werden. Die zugehörige Gleichgewichtskonstante ergibt sich zu $K=0,25$. Die

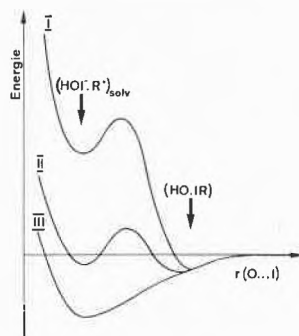


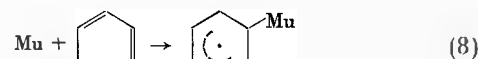
Abb.8. Schematische Potentialkurven für das Gleichgewicht zwischen äußerem und innerem Komplexen in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität (I = apolar; III = stark polar)¹⁵, am Beispiel der Reaktion OH + Alkyljodid¹⁶

spezielle Struktur des vorliegenden inneren Komplexes (im Unterschied zur Formulierung in Gl.6) basiert darauf, daß RI ein dissoziativer Donator und OH ein assoziativer Akzeptor ist. Der Effekt der Lösungsmittelpolarität auf die Bildung von Ionenpaaren ist schematisch in Abb.8 dargestellt. Die Potentialkurve I entspricht einem apolaren Lösungsmittel: die Potentialbarriere zwischen äußerem und innerem Komplex ist zu hoch, um ein nachweisbares Gleichgewicht zu erhalten. Die Potentialkurve III entspricht einem stark polaren Lösungsmittel: durch die Solvatationsenergie ist das Potentialminimum des inneren Komplexes so stark abgesenkt, daß der äußere Komplex nicht mehr stabil ist. Die oben

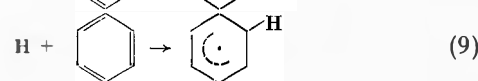
diskutierte Reaktion (7) entspricht ungefähr der Kurve II. Das Neue an diesem Gleichgewichtsvorgang ist der Übergang von Radikalreaktionen auf ionische Prozesse, denn die Folgereaktionen des inneren Komplexes sind ionisch (z.B. die Bildung von ROH oder RI aus der Reaktion mit OH⁻ bzw. I⁻).

3.3 Müoniumchemie

Das eingangs erwähnte, zu hohen Energien beschleunigte positive Müon μ^+ (Atomgewicht 0,113, Kernspin $\frac{1}{2}$) erzeugt beim Eindringen in Materie strahlungschemische Vorgänge, entsprechend seiner Ionisationsdichte von 0,03 eV/Å. Am Ende seines Thermalisierungsweges wird dieses positive Müon ein Elektron aus der Umgebung aufpicken und damit ein H-ähnliches Atom (μ^+e^-) bilden: das Müonium Mu. Seine Lebenszeit entspricht derjenigen des μ^+ , nämlich 2,2 μs . Während dieser Lebenszeit können chemische Reaktionen durchgeführt werden, vollkommen analog zu Wasserstoffatom-Reaktionen, z. B.:



analog zu



Das Atomgewicht des Müoniums Mu ist gegenüber Tritium um den Faktor 26 kleiner, zum Studium eines Isotopie-Effektes wohl der größte, überhaupt zugängliche Bereich. Vor allem quantenmechanische Tunnelleffekte dürften beim Müonium eine große Rolle spielen. Wenn auch Mu-Reaktionen heute eher akademischen Charakter haben, so dürften dennoch interessante Resultate, vor allem für die theoretische Behandlung chemischer Reaktionen, wie auch über die Struktur der entstehenden Radikale erhalten werden¹⁷. Dank der Verfügbarkeit relativ hoher Strahlintensitäten für polarisierte μ^+ -Teilchen in den heute entstehenden «Mesonenfabriken» (z.B. der Protonenbeschleuniger des Schweizerischen Instituts für Nuklearforschung, SIN, in Villigen) werden solche Experimente heute möglich.

4. Schluss

Die hier getroffene Auswahl an Beispielen soll trotz ihrer Subjektivität und trotz des schmalen Einblickes, den sie gewährt, zeigen, daß die physikalische Chemie der ionisierenden Strahlung ein breites Spektrum allgemeiner physiko-chemischer Probleme und Methoden umfaßt und dadurch die verschiedensten Bereiche der Chemie überdeckt.

¹⁶ U. BRÜHLMANN, H. BÜCHLER, F. MARCHETTI und R. E. BÜHLER, *Chem. Physics Letters* 21 (1973) 412.

¹⁷ Siehe z.B. V. I. GOLDANSKI und V. G. FIRSOV, *Ann. Rev. Physic. Chem.* 22 (1971) 209; J. H. BREWER, K. M. CROWE, R. F. JOHNSON, A. SCHENCK und R. W. WILLIAMS, *Physic. Rev. Letters* 27 (1971) 297; J. H. BREWER, *Muon depolarisation and the chemistry of Muonium in liquids*, Thesis, University of California, 1972.

¹⁸ S. B. CURTIS und M. R. RAJU, *Radiat. Res.* 34 (1968) 239.