

# Veränderungen organischer Kristalle unter Beschuß mit 60 kV-Elektronen im Elektronenmikroskop

Von LUDWIG REIMER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster i. Westf.  
(Z. Naturforsch. 15 a, 405—411 [1960]; eingegangen am 9. März 1960)

An Aufdampfschichten aus organischen Substanzen wird der Abbau der kristallinen Struktur bei Bestrahlung mit 60-kV-Elektronen bei so geringen Bestrahlungsintensitäten verfolgt, daß eine Erwärmung der Schichten ausgeschlossen ist. Untersucht wird bei Paraffinschichten die elektronenmikroskopische Dunkelfeldabbildung von Interferenzschlieren, die Abnahme des Streukontrastes mit der Bestrahlungsdosis und die Elektronenbeugung. Bei weiteren Schichten (Stearinsäure, Glykokoll, Leucin, Anthracen, Indigo und Phthalocyanine) wird mit Elektronenbeugung die Abnahme der Intensität der DEBYE-SCHERRER-Linien mit wachsender Bestrahlungsdosis verfolgt. Unter den im praktischen Betrieb auftretenden Bestrahlungsbedingungen haben alle Substanzen in kurzer Zeit ihre kristalline Struktur verloren. Es ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede in den kritischen Betrahlungsdosen bei aliphatischen und aromatischen Verbindungen. Während z. B. Glykokoll schon nach einer Bestrahlungsdosis von  $10^{-3}$  Asec/cm<sup>2</sup> ein amorphes Beugungsdiagramm zeigt, benötigt Cu-Phthalocyanin dafür 3 Asec/cm<sup>2</sup>.

Bei der Bestrahlung von Objekten im Elektronenmikroskop treten Präparatveränderungen durch Temperaturerhöhung und durch Strahlenschäden auf. Die Größe der Temperaturerhöhung hängt von der Geometrie der Probe (z. B. Durchmesser der Objektblende) ab. Sie ist bei vorgegebener Blende etwa proportional zur Elektronenintensität in A/cm<sup>2</sup>. An organischen Substanzen werden vorwiegend Veränderungen beobachtet, die einen Dosiseffekt darstellen. Insbesondere kann man die Bestrahlungsintensität so klein wählen, daß eine Erwärmung des Objektes um mehr als 10 °C ausgeschlossen ist. Diese Art von Strahlenschäden äußert sich in einem Substanzverlust der Schichten durch Entweichen von Nichtkohlenstoffkomponenten<sup>1-3</sup>. Es bleibt nach Überschreiten einer bestimmten Dosis im wesentlichen nur ein vernetztes Kohlenstoffgerüst übrig.

Die bisherigen Untersuchungen über Strahlenschäden organischer Substanzen im Elektronenmikroskop erstrecken sich in erster Linie auf strukturlose Substanzen, z. B. Filme aus Nitrozellulose, Polystyrol, Methacrylate und andere Kunststoffe<sup>1-3</sup>. In der vorliegenden Arbeit sollen kristalline Substanzen berücksichtigt werden. Dabei interessiert vor allem der zwangsläufig mit dem Substanzverlust verbundene Abbau der kristallinen Struktur.

Mit 60-kV-Elektronen ist der zeitlich annähernd exponentielle Massenverlust bei obigen Substanzen nach einer eingestrahnten Dosis von etwa  $10^{-2}$  Asec pro cm<sup>2</sup> abgeschlossen. Um die geschilderten Ver-

änderungen der organischen Substanz verständlich zu machen, sei erwähnt, daß dies einer äquivalenten Bestrahlungsdosis von ca.  $7 \cdot 10^9$  Röntgen entspricht<sup>2</sup>. Man kann daher im Elektronenmikroskop durch die starke Fokussierung des Elektronenstrahles trotz der geringen Elektronenemissionsströme der Größenordnung 10 bis 50  $\mu$ A in kurzer Zeit sehr hohe Bestrahlungsdosen erreichen. Im praktischen Betrieb benötigt man für eine zur Scharfeinstellung erforderliche Bildschirmhelligkeit bei 10 000-facher Vergrößerung Elektronenintensitäten in der Objektebene von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>. In 1 sec sind damit Dosen von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  Asec/cm<sup>2</sup> erreicht. Um diese Strahlenschäden messen zu können, empfiehlt es sich also mit wesentlich geringeren Bestrahlungsintensitäten zu arbeiten, so daß sich der Substanzabbau über einige Minuten erstreckt. Dadurch wird die oben erwähnte Temperaturerhöhung des Objektes auch weitgehend vermieden.

## 1. Untersuchungen an Paraffin

### a) Herstellung der Schichten

Paraffin ist wegen der guten Kristallisation und seines übersichtlichen chemischen Aufbaues besonders gut geeignet. Die Strahlenschäden werden durch den Verlust des größten Teils der H-Atome erfolgen. Es wurde Paraffin von Merck mit einem Erstarrungspunkt von 52–53 °C (also einer Kettenlänge von etwa 25 C-Atomen) benutzt. Die Paraffinschichten wurden durch Kondensation im Hochvakuum oder durch Eintrocknen einer

<sup>1</sup> A. BROCKES, M. KNOCH u. H. KÖNIG, Z. wiss. Mikr. 62, 450 [1955] u. A. BROCKES, Z. Phys. 149, 353 [1957].

<sup>2</sup> W. LIPPERT, Optik 15, 293 [1958].

<sup>3</sup> L. REIMER, Z. Naturforsch. 14b, 566 [1959].



Toluol-Lösung auf mit Formvar befilmten Netzen oder Lochblenden erhalten. Die Art der Herstellung war ohne Einfluß auf die Ergebnisse.

### b) Dunkelfeldabbildungen

Nach beiden Herstellungsverfahren kristallisieren die Paraffinschichten in ausgedehnten Kristall-Lamellen, welche die bei der elektronenmikroskopischen Beobachtung kristalliner Objekte in der Regel auftretenden Interferenzschlieren zeigen. Die in diesen dunklen Schlieren durch BRAGGSche Reflexion an den Netzebenen abgelenkte Strahlung kann man im elektronenmikroskopischen Dunkelfeld als helle Linien auf dunklem Grund erkennen. Abb. 1 und 2 zeigen derartige Aufnahmen der gleichen Objektstelle nach verschiedenen Bestrahlungsdosen im Lichte höherer Beugungsreflexe. Die elektronenoptische Vergrößerung betrug nur 200-fach, damit genügend Strahlintensität für die kurzzeitige Plattenbelichtung zur Verfügung stand. Die Intensitätsmessung des Elektronenstrahls erfolgte mit einer früher beschriebenen Anordnung<sup>3</sup>.

Die in Abb. 1 \* und 2 aus einer größeren Aufnahme-Serie gezeigten Bilder unterscheiden sich dadurch, daß in Serie 1 um einen Faktor 10 höhere Bestrahlungsintensitäten verwandt wurden. Für die Belichtung der intensitätsreicheren Serie (Abb. 1) war je Aufnahme 1 sec erforderlich, für die intensitätsschwächeren (Abb. 2) 10 sec. Die Aufnahmen zeigen, daß nach der gleichen Bestrahlungsdosis ähnliche Veränderungen der Schlieren beobachtet werden. Nach einer Dosis von etwa  $6 \cdot 10^{-4}$  Asec/cm<sup>2</sup> treten keine Schlieren im Kontrast mehr über den Streuuntergrund hervor. Damit ist nachgewiesen, daß diese Intensitätsabnahme der Interferenzschlieren ein reiner Dosisseffekt ist. Durch die Variation der Strahlintensität um einen Faktor 10 ist ausgeschlossen, daß die Störung der kristallinen Struktur, wie sie aus dem Verschwinden der ausgedehnten Schlieren zu entnehmen ist, durch Schmelzprozesse erfolgt. Erneute Beobachtung nach längeren Unterbrechungen der Elektronenbestrahlung gab jederzeit das gleiche Bild wie am Ende der vorhergehenden Bestrahlung. Die Bildkonturen, welche bei Bestrahlungsdosen oberhalb  $6 \cdot 10^{-4}$  Asec/cm<sup>2</sup> beobachtet werden, ändern sich auch nach längerer Bestrahlung nicht. Sie sind auf Dickenunterschiede der Paraffinschichten zurückzuführen. Da es sich um Dunkelfeldabbildungen mit den gestreuten Elektronen handelt, sind die hellsten Stellen am dicksten.

### c) Kontrastabnahme bei Bestrahlung

Da nach früheren Messungen der Kontrastabnahme<sup>3</sup> der Massenverlust erst nach Dosen von  $5 \cdot 10^{-3}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$  Asec/cm<sup>2</sup> beendet ist, erscheint obige zum Verschwinden der Schlieren erforderliche Dosis von  $6 \cdot 10^{-4}$  Asec/cm<sup>2</sup> relativ niedrig. Deshalb wurden zum Vergleich auch Messungen der Kontrastabnahme von kristallinen Paraffinschichten durchgeführt (Abb. 3). Man erkennt, daß der stationäre Endwert bei einer höheren Dosis von  $5 \cdot 10^{-3}$  Asec/cm<sup>2</sup> erreicht ist. Daraus läßt sich entnehmen, daß die Interferenzschlieren sehr empfindlich auf

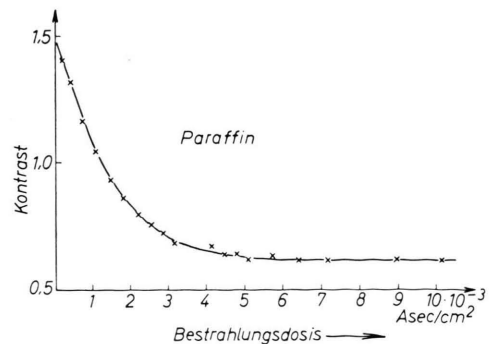


Abb. 3. Abnahme des Kontrastes ( $\log I_0/I$ ) von Paraffinschichten mit wachsender Bestrahlungsdosis bei 60 kV und  $20 \mu$ -Objektivaperturbende. ( $I_0$  durchgelassene Intensität ohne Schicht,  $I$  Intensität mit Schicht.)

die Strahlenschäden reagieren und in ihrer Intensität schon wesentlich früher abnehmen als der gesamte, über einer Fläche von etwa  $10^{-4}$  mm<sup>2</sup> gemittelte Kontrast. Es muß aber bemerkt werden, daß man im Falle der kristallinen Schichten nicht aus der Kontrastabnahme auf die Massenabnahme der Schichten schließen darf, wie es in einer früheren Untersuchung an nichtkristallinen Folien erfolgte. Der hohe Kontrast im Ausgangszustand gegenüber dem stationären Endwert nach Bestrahlung ist in erster Linie auf BRAGGSche Reflexion zurückzuführen, die mit wachsender Bestrahlungsdosis verschwindet, wie auch die obigen Bilder (Abb. 1 und 2) der Interferenzschlieren im Lichte höherer Beugungsreflexe zeigen.

### d) Elektronenbeugungsversuche

Außer den geschilderten Versuchen der Dunkelfeldabbildung von Schlieren und der Kontrastabnahme wurden zur weiteren Bestätigung auch Elektronenbeugungsversuche an diesen Schichten durchgeführt. Die Intensität der Beugungsdiagramme reicht aus, um bei 1 sec Belichtungszeit so geringe Bestrahlungsintensitäten anwenden zu können, daß erst nach etwa 10 min  $10^{-2}$  Asec/cm<sup>2</sup> erreicht sind. Es lassen sich also wie bei den Dunkelfeldaufnahmen nacheinander Momentaufnahmen des augenblicklichen Zustandes durchführen. Um eindeutige Ergebnisse zu erzielen, mußten aber bei den Beugungsaufnahmen einige Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden. Bei normalen Bestrahlungen ist die Strahlintensität über dem Strahlquerschnitt etwa als eine GAUSSsche Verteilung darstellbar. Dies würde zur Folge haben, daß Teile der Schicht mit wesentlich geringeren Intensitäten bestrahlt werden und damit auch längere Zeit benötigen, um die zur Umwandlung nötige kritische Dosis zu erhalten. Es wurde daher mit Doppelkondensor und kleiner Kondensorblende in der Objektebene eine kreisförmige Fläche gleichmäßig ausgeleuchtet und ferner noch als Präparathalter eine 7-Lochblende verwandt, von der nur ein Loch ( $70 \mu$ ) während des Versuches bestrahlt wurde. An einem durchstoßenen Loch konnte die Strahlintensität vor und nach der Bestrahlung gemessen werden. Sie änderte sich während 10 min höchstens um 5%.

\* Abb. 1, 2 auf Tafel S. 404 b.

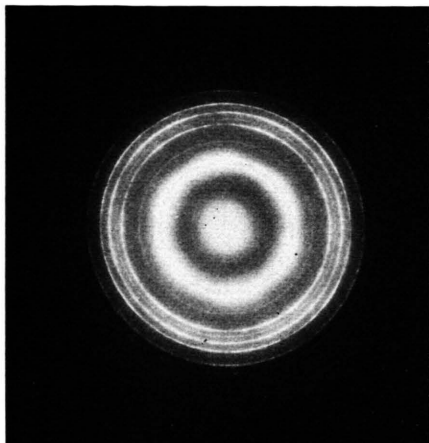


Abb. 4 a.

Abb. 4. Elektronenbeugungsdiagramme von Paraffinschichten nach Bestrahlung mit a)  $6 \cdot 10^{-5}$ , b)  $5 \cdot 10^{-4}$  und c)  $6 \cdot 10^{-3}$  Asec/cm<sup>2</sup>.

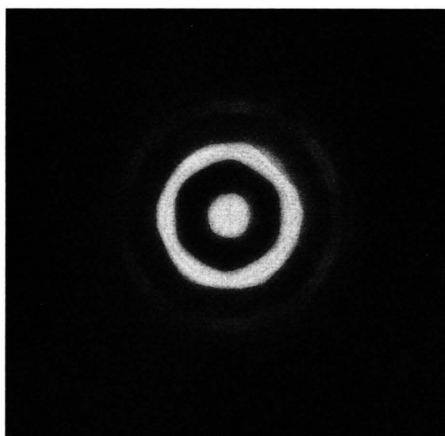


Abb. 4 b.

Abb. 4 zeigt eine Serie von Beugungsaufnahmen an Paraffinschichten, aus der ebenfalls die Abnahme der kristallinen Struktur deutlich zu erkennen ist. Nach einer Bestrahlungsdosis von  $5 \cdot 10^{-3}$  Asec/cm<sup>2</sup> liefern die Schichten nur noch ein „amorphes“ Beugungsdiagramm des Kohlenstoffpolymerisates. Ein großer Teil der H-Atome und die kristalline Struktur der Schicht ist verloren gegangen. Das Verschwinden scharfer Beugungsringe geht also parallel mit der Abnahme des Kontrastes (Abb. 3), der auch bei etwa  $5 \cdot 10^{-3}$  Asec/cm<sup>2</sup> einen stationären Endwert erreicht. Aber schon bei  $5 \cdot 10^{-4}$  Asec/cm<sup>2</sup> nimmt die Intensität der höheren Beugungsreflexe sehr stark ab (Abb. 4 b), womit das Verschwinden der Dunkelfeldreflexe (s. o. und Abb. 1 und 2) im Lichte dieser höheren Beugungsordnungen bei diesen relativ niedrigen Bestrahlungsdosen seine Erklärung findet.

In diesem Zusammenhang sollen Versuche von YAMAGUCHI<sup>4</sup> erwähnt werden, der aus dem Verschwinden der Beugungsringe auf Objekttemperaturen oberhalb des

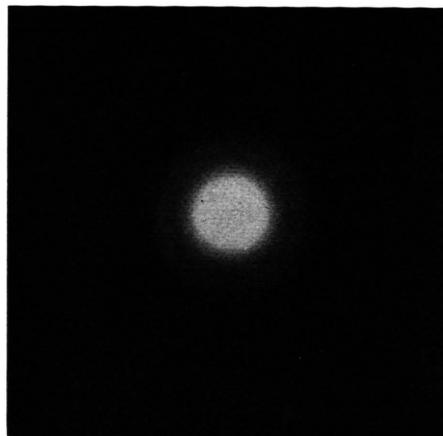


Abb. 4 c.

Schmelzpunktes schließt. Die vorliegenden Versuche zeigen, daß dies kein eindeutiges Kriterium für Schmelzvorgänge ist. Es ist zwar möglich, daß bei höheren Strahlintensitäten der Schmelzvorgang schneller abläuft als die hier zur Diskussion stehenden Strahlenschäden, bei langsamer Steigerung der Strahlintensität verläuft aber der Dosisseffekt stets schneller, und die Schichten sind nach der Umwandlung selbst mit höchsten Strahlintensitäten nicht zu verändern.

## 2. Stearinsäure und Aminosäuren

Weitere Untersuchungen wurden an Aufdampfschichten aus Stearinsäure, Glykokoll und Leucin mit dem letztgenannten Verfahren der Elektronenbeugung durchgeführt.

Stearinsäure liefert als Aufdampfschicht sehr feinkristalline Schichten mit Beugungsdiagrammen, die sich ausphotometrieren lassen (Abb. 5). Im Ausgangszustand erkennt man nur einen scharfen Ring (Abb. 5 und 6 a) mit einem Netzebenenabstand  $d = 2,45$  Å. Dies läßt eine ausgeprägte Fasertextur vermuten, die man bei Durchstrahlung der Schichten unter  $45^\circ$  zur Schichtnormale eindeutig nachweisen kann (Abb. 6 b). In Abb. 7 ist

$$\Delta I/I_u = (I - I_u)/I_u$$

gegen die Bestrahlungsdosis aufgetragen ( $I$  = Intensität der DEBYE-SCHERRER-Linie,  $I_u$  = Intensität des Streuuntergrundes). Bei der Bestrahlung taucht ein weiterer innerer Ring auf ( $D = 4,15$  Å) (s. a. Abb. 5), und die Intensität des äußeren Ringes nimmt stark ab. Das Auftauchen des inneren Ringes läßt auf ein Aufbrechen der Vorzugsorientierung der Kristallite

<sup>4</sup> S. YAMAGUCHI, Z. angew. Phys. 8, 221 [1956].

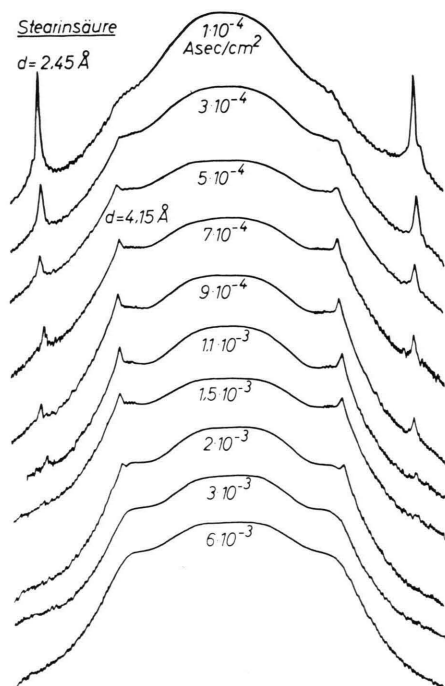


Abb. 5. Photometerregistrierungen der Elektronenbeugungen von Stearinsäureschichten mit wachsender Bestrahlungsdosis.

parallel zur Formvarunterlage schließen. Bei höheren Intensitäten verschwindet auch der innere Ring und es ergibt sich ein diffuses Beugungsdiagramm, wie es für amorphe Kohle- oder Kunststoffschichten charakteristisch ist (s. letzte Kurve in Abb. 5). Nach einer Dosis von  $3 \cdot 10^{-3}$  Asec/cm<sup>2</sup> treten die Ringe nicht mehr über den diffusen Streuuntergrund hervor.

Bei Glykokoll (Beugungsdiagramm zu Beginn der Bestrahlung in Abb. 8) erfolgt der Abbau der kristallinen Struktur noch schneller (s. Ringintensitäten für zwei verschiedene Reflexe in Abb. 9). Dies ist ohne weiteres auf Grund des Molekülaufbaues zu verstehen. Einmal ist die Molekülausdehnung wesentlich geringer und ferner wird die COOH-Gruppe nach ultrarotspektroskopischen Untersuchungen<sup>3</sup> durch den Elektronenbeschuss bei relativ kleinen Dosen zerschlagen. Inwieweit die Aminogruppe auch abgespalten wird, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden<sup>5</sup>. Es kommt in Abb. 9 auch zum Ausdruck, daß die Ringe höherer Ordnung (von Netzebenen kleinerer Abstände) bei geringeren Bestrahlungsdosen verschwinden.

Eine weitere Aminosäure Leucin (Abb. 10) liefert ähnliche Ergebnisse wie Glykokoll.

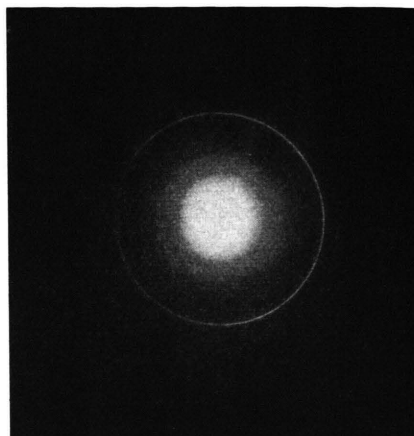


Abb. 6 a.

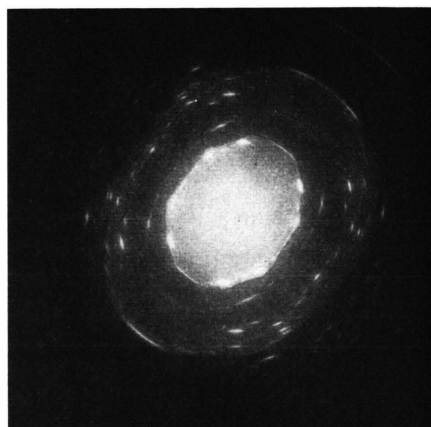


Abb. 6 b.

Abb. 6. Elektronenbeugungsdiagramme von Stearinsäureschichten zu Beginn der Bestrahlung, a) Strahleinfall in Schichtnormale, b) Neigung der Schicht um 45° zum Strahl.

### 3. Aromatische Verbindungen

(Phthalocyanine, Anthracen und Indigo)

Nach diesen Ergebnissen über den Abbau der kristallinen Struktur mit Bestrahlungsdosen kleiner als  $10^{-2}$  Asec/cm<sup>2</sup> lag es nahe, die für die Elektronenmikroskopie wichtige Verbindung Phthalocyanin und ihre Metallderivate (hier Cu-Phthalocyanin) mit den gleichen Methoden zu untersuchen. In derartigen Kristallen fand zuerst MENTER<sup>6</sup> parallele Streifen mit 12 Å Abstand, die einwandfrei „Bilder“ der

<sup>5</sup> Hierüber sind ausführliche Versuche mit Bestimmung des Massenverlustes und Ultrarotspektroskopie in Vorbereitung.

<sup>6</sup> J. W. MENTER, Proc. Roy. Soc., Lond. A 236, 119 [1956].



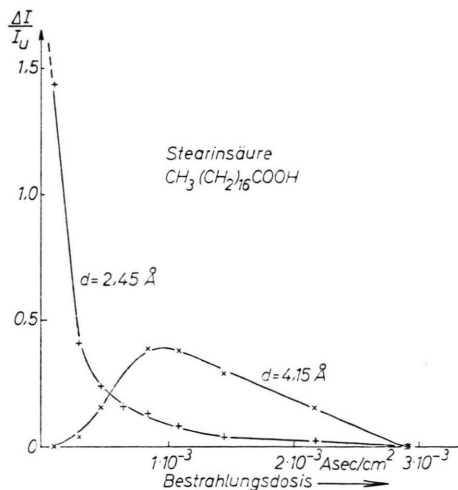


Abb. 7. Intensität der DEBYE-SCHERRER-Ringe im Vergleich zum Streuuntergrund  $\Delta I/I_u$  von Stearinsäureschichten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis für verschiedene Netzebenenabstände  $d$ .

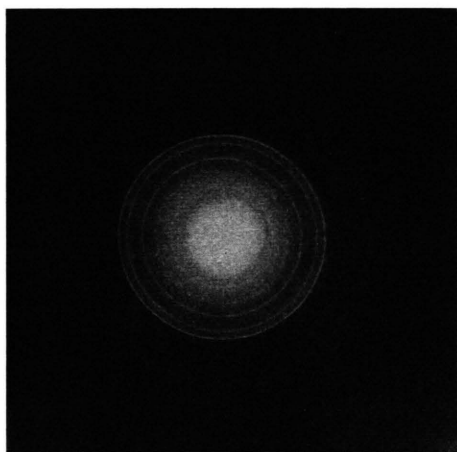


Abb. 8. Beugungsdiagramm von Glykokoll zu Beginn der Bestrahlung.

Netzebenen mit dem gleichen Abstand darstellen. Diese Abbildung kommt nur dann zustande, wenn die innersten Beugungsreflexe, die zu den betreffenden Netzebenen gehören, mit durch die Objektivaperturbblende hindurchgelassen werden. Da man bei den für derartige Aufnahmen erforderlichen, etwa 100 000-fachen Primärvergrößerungen hohe Bestrahlungsintensitäten und lange Zeiten zum Einstellen und Belichten braucht, wären nach obigen Ergebnissen solche Abbildungen unmöglich, wenn nicht in dieser Verbindung eine wesentlich höhere Bestrahlungsdosis als  $10^{-2}$  Asec/cm<sup>2</sup> erforderlich wäre, um die Intensität der Beugungsreflexe mit dem Netz-

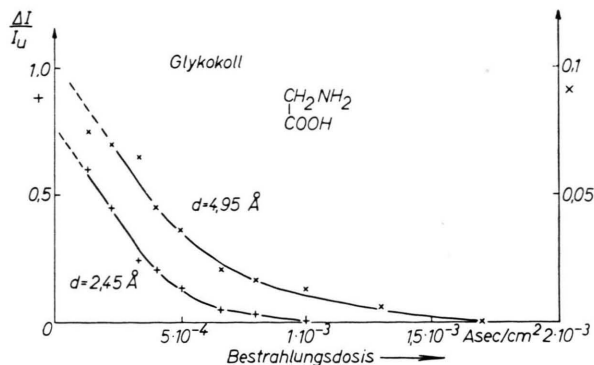


Abb. 9. Intensität der DEBYE-SCHERRER-Ringe im Vergleich zum Streuuntergrund  $\Delta I/I_u$  von Glykokollschichten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis für verschiedene Netzebenenabstände  $d$ .

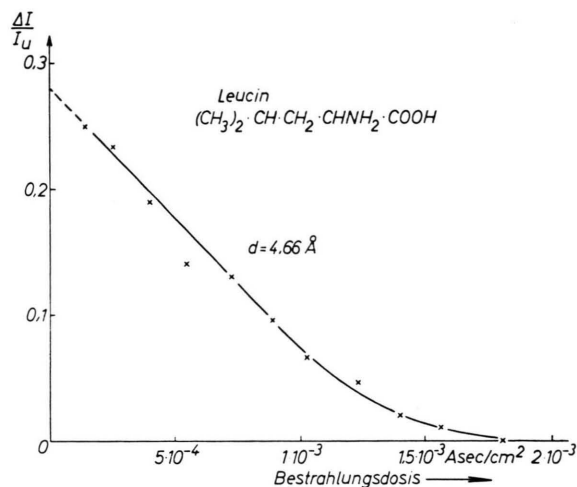


Abb. 10. Wie Abb. 9 für Leucin-Schichten.

ebenenabstand  $12 \text{ \AA}$  zum Verschwinden zu bringen.

Die Messung der Ringintensitäten von aufgedampften Schichten aus Phthalocyanin und der Cu-Verbindung (Abb. 11) zeigt in der Tat, daß der Intensitätsverlust der Beugungsreflexe erst bei wesentlich höheren Dosen einsetzt. Die Intensitäten der Reflexe höherer Ordnung ( $d = 5,7 \text{ \AA}$ ) verhalten sich ähnlich wie bei den oben angeführten Verbindungen, wenn sie auch erst bei  $10^{-1}$  Asec/cm<sup>2</sup> im Untergrund verschwinden. Die Reflexe, welche zu den Netzebenenabständen der Größenordnung  $12 \text{ \AA}$  gehören, zeigen aber bei Dosen unterhalb  $10^{-1}$  Asec/cm<sup>2</sup> keine Intensitätsänderungen (weitgehend horizontaler Verlauf der Kurven in Abb. 11 und 12) und nehmen in ihrer Intensität oberhalb  $10^{-1}$  Asec/cm<sup>2</sup> nur langsam ab. Abb. 12 zeigt für Cu-Phthalocyanin die Abnahme der Ringintensität bei sehr hohen Bestrah-

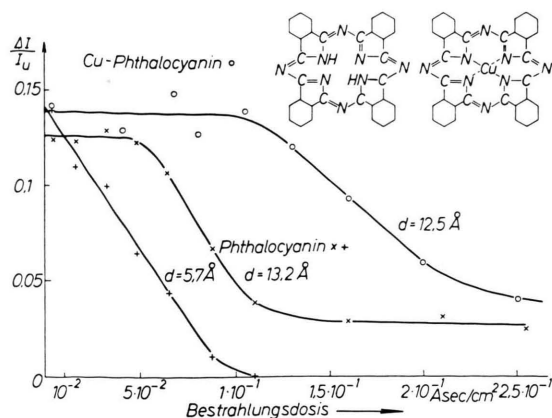


Abb. 11. Wie Abb. 9 für Schichten aus Phthalocyanin (metallfrei) und Cu-Phthalocyanin.

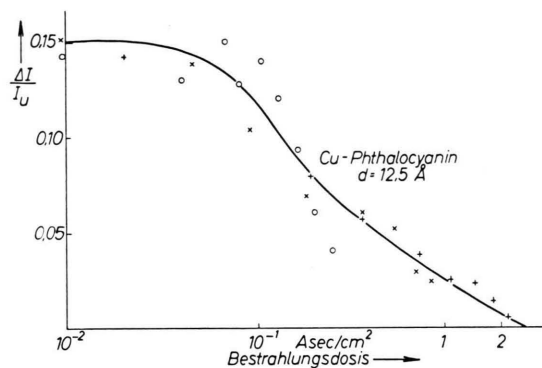


Abb. 12. Wie Abb. 9 für Schichten aus Cu-Phthalocyanin. Die als Abszisse aufgetragene Bestrahlungsdosis ist logarithmisch unterteilt. Die verschieden bezeichneten Meßpunkte (x, o, +) stammen aus verschiedenen Bestrahlungsreihen.

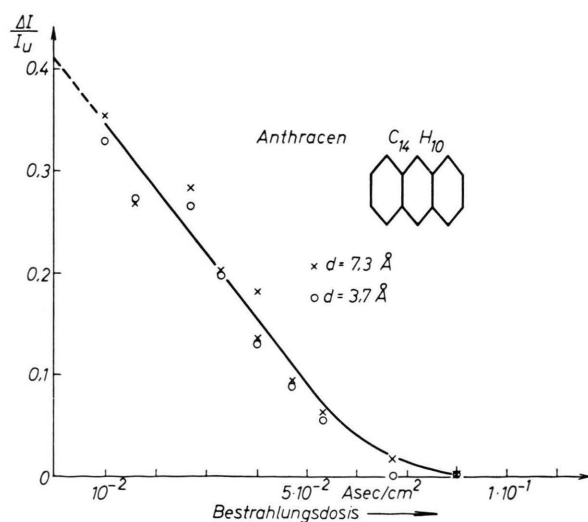


Abb. 13. Wie Abb. 9 für Anthracenschichten.

lungsdosen. Die elektronenoptische Abbildbarkeit der Netzebenenabstände mit ca. 12 Å findet damit ihre Erklärung. Man kann aus diesem Ergebnis schließen, daß der Kontrast noch größer wäre, wenn

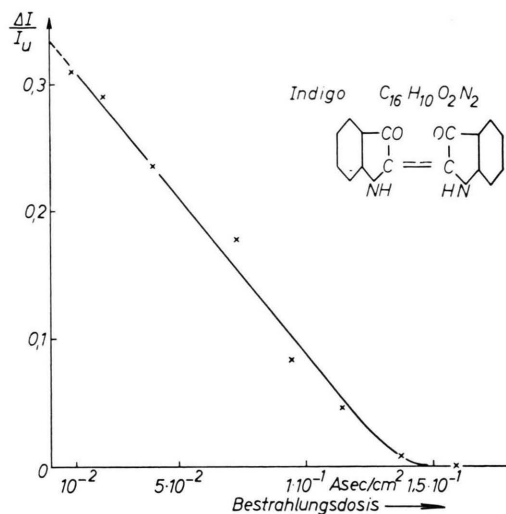


Abb. 14. Wie Abb. 9 für Indigo-Schichten.

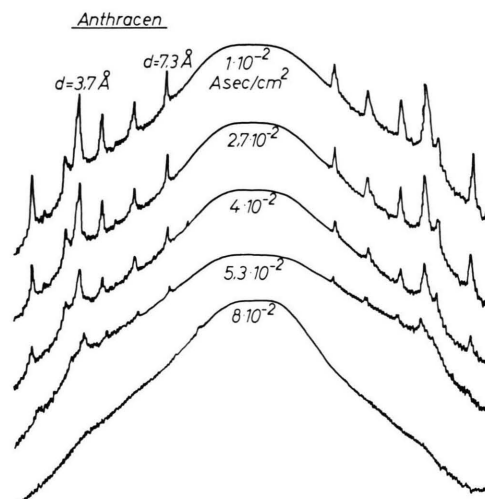


Abb. 15. Photometerregistrierungen der Beugungsdiagramme von Anthracen-Schichten nach verschiedenen Bestrahlungsdosen.

die ursprüngliche Intensität der Beugungsreflexe für die Abbildung zur Verfügung stände. Dies ist praktisch aber nicht möglich, da die Dosen von  $10^{-1}$  Asec/cm<sup>2</sup> schon erreicht sind, bevor eine hochauflösende Aufnahme gemacht werden kann. MENTER<sup>6</sup> deutet die laufende Kontrastabnahme bei der Abbildung der Netzebenen nach längerer Bestrahlung durch Kohleniederschläge aus den organischen

Dämpfen des Restgases im Elektronenmikroskop. Es ist nach den vorliegenden Untersuchungen aber anzunehmen, daß dies durch die Abnahme der Beugungsintensität verursacht wird.

Es ist auch interessant, daß Cu-Phthalocyanin erst bei etwas höheren Dosen einen Abfall zeigt (Abb. 11), als ob das Cu-Atom die Verbindung stabilisiere.

Nach diesen Ergebnissen taucht die Frage auf, warum die Phthalocyanine eine wesentlich höhere Dosis bis zum Zerfall des kristallinen Aufbaues vertragen als die oben diskutierten aliphatischen Verbindungen. Versuche an Anthrazen (Abb. 13) und Indigo (Abb. 14) zeigen, daß auch in anderen Verbindungen mit Benzolringen die kristalline Struktur lange erhalten bleibt. Abb. 15 zeigt an Hand von Registrierungen den Abbau der Ringintensitäten mit wachsender Bestrahlungsdosis. Auch hier ergibt sich bei hohen Bestrahlungsdosen ein „amorphes“ Beugungsdiagramm.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Es liegen noch keine Versuche zu der Frage vor, bei welchen Dosen der eigentliche Substanzverlust beendet ist<sup>5</sup> und ob z. B. bei Phthalocyanin außer einem großen Teil der H-Atome auch die N-Atome entweichen. Es ist aber zu vermuten, daß der grobe Molekülaufbau trotz des Massenverlustes erhalten bleibt und daß insbesondere die Massenverteilung (repräsentiert in erster Linie durch die Lage der C-Atome) wenig verändert wird. Durch Umlagerung der Bindungen bei Verlust von H-Atomen, insbesondere in den Benzolringen, wird zwar die Nahordnung erheblich gestört (s. Netzebenenabstand  $d = 5,7 \text{ \AA}$  in Abb. 11), aber die Periode mit  $12 \text{ \AA}$  von der Größenordnung der Molekülgröße bleibt lange erhalten.

Bei den kettenförmigen organischen Verbindungen (s. o. als Beispiel Paraffin, Stearinsäure, Glykoll und Leucin) besteht die Möglichkeit, daß durch den H-Verlust entstehende benachbarte Doppelbindungen der C-Atome zu einem parallel angeordneten Nachbarmolekül übergreifen und damit eine Vernetzung hervorrufen, die natürlich mit stärkeren

Veränderungen der Lage der C-Atome verbunden ist. Es spielt sicher auch eine Rolle, daß in diesen aliphatischen Verbindungen das Verhältnis von C : H etwa 1 : 2, in den aromatischen Verbindungen dagegen nur etwa 1 : 1 beträgt.

Die Ergebnisse für 60-kV-Elektronen stimmen weitgehend mit denen zahlreicher Bestrahlungsversuche (z. B. mit 1-MeV-Elektronen oder  $\gamma$ -Strahlen) überein. So untersuchten SNOW und MOYER<sup>7</sup> die Bildung von Doppelbindungen durch H-Verlust und die Vernetzung in Paraffinen auf chemischem Wege, und nach Untersuchungen von DEWHURST<sup>8</sup> bleibt selbst bei Bestrahlung von Zyklohexan mit einem C : H-Verhältnis von 1 : 2 beim Aufbrechen der C-H-Bindungen das Ringsystem weitgehend erhalten.

Es sei zum Schluß bemerkt, daß die Intensitätsabnahme der Beugungsringe in keinem der geschilderten Versuche durch Sublimation der untersuchten Aufdampfschichten erfolgte. In einem solchen Falle würde nach dem Verschwinden der Beugungsringe nur die reine Formvarschicht übrig bleiben. Es wurde aber gefunden, daß der Streukontrast der umgewandelten Schichten erheblich größer als derjenige einer Formvarfolie ist, also von dem nach der Bestrahlung vorliegenden Kohlenstoffpolymerisat herrührt.

Die vorliegende Untersuchung soll sich auf diese Substanzauswahl beschränken, da mit dem hier angewandten Untersuchungsverfahren zwar interessante Informationen über den Verlust der kristallinen Struktur zu erhalten sind, aber keine Aussagen gewonnen werden können, was bei dem durch die Strahlenschäden hervorgerufenen Substanzverlust im einzelnen vorgeht. Dies soll das Ziel weiterer Untersuchungen sein<sup>5</sup>.

Die Untersuchungen wurden mit einem Siemens Elmiskop I durchgeführt, welches der Universität Münster von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde.

<sup>7</sup> A. I. SNOW u. H. C. MOYER, J. Chem. Phys. **27**, 1222 [1957].

<sup>8</sup> H. A. DEWHURST, J. Chem. Phys. **24**, 1254 [1956].