

Abb. 3. Trennung von  $\alpha$ -Teilchen und  $\gamma$ -Quanten mit der Differenzverstärker-Methode.

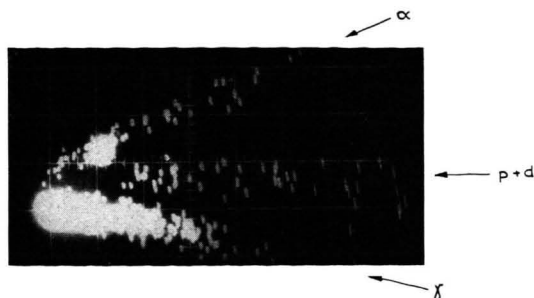


Abb. 4. Trennung von  $\alpha$ -Teilchen, Protonen (und Deuteronen) und  $\gamma$ -Strahlung aus Beschuß von KJ mit 14 MeV-Neutronen.

Abb. 3. Man erkennt die Möglichkeit, durch einfache Impulshöhen Diskriminierung die  $\alpha$ -Teilchen von den  $\gamma$ -Quanten zu trennen.

Die Abb. 4 wurde während der Bestrahlung des Kristalls mit 14 MeV-Neutronen erhalten. Die durch Kernreaktionen mit den Elementen K und J im Szintillator selbst entstehenden  $\alpha$ -Teilchen und Protonen sowie die durch unelastische Streuung der Neutronen im Kristall und im umgebenden Material auftretenden  $\gamma$ -Quanten

sind deutlich voneinander getrennt. (Die starke Anhäufung von  $\alpha$ -Teilchen rührt von einem zusätzlichen Po- $\alpha$ -Präparat her.)

Eine ausführlichere Darstellung der Untersuchungen über die Szintillationsvorgänge erfolgt an anderer Stelle.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

## Gitterkonstantenänderung bei Farbzentrenbildung in neutronenbestrahltem Lithiumfluorid

VON HANS PEISL UND WILHELM WAIDELICH

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München  
(Z. Naturforsch. 17 a, 443—445 [1962]; eingegangen am 7. April 1962)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen von Gitterstörungen in LiF bei Reaktorbestrahlung\* wurde die Konzentration von Farbzentren nach Neutronenbeschuß bestimmt. Im wesentlichen wurden F- und M-Zentren beobachtet (Abb. 1). Zugleich wurde die Änderung der

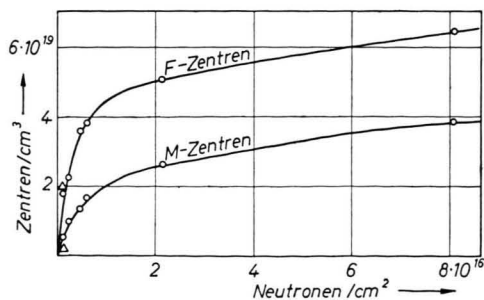


Abb. 1. Farbzentrenkonzentration nach Neutronenbeschuß.

Gitterkonstanten der LiF-Kristalle gemessen (Abb. 2). In Abb. 3 wurde nun die relative Änderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der relativen Farbzentrenkonzentration (bezogen auf die gesamte An-

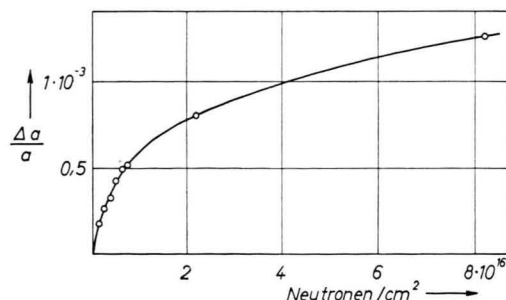


Abb. 2. Relative Gitterkonstantenänderung  $\Delta a/a$  nach Neutronenbeschuß.

ionenkonzentration im Kristall) dargestellt. Dabei wurde nicht entschieden, ob die Gitterstörung durch ein M-Zentrum (nach neuester Auffassung<sup>1,2</sup> zwei benachbarte F-Zentren) so groß ist, wie die durch ein oder durch zwei F-Zentren verursachte (Kurve 1 und Kurve 2). Die gewonnenen Kurven lassen sich jeweils

\* Die Bestrahlung mit Neutronen wurde dankenswerterweise vom Forschungsreaktor München-Garching durchgeführt.

<sup>1</sup> H. PICK, Z. Phys. 159, 69 [1960].

<sup>2</sup> B. J. FARADAY, H. RABIN u. W. D. COMPTON, Phys. Rev. Letters 7, 57 [1961].



durch zwei Geraden beschreiben.

$$\frac{\Delta a}{a} = C_1 \cdot n/n_A + C_2, \quad (1)$$

a) Für  $n/n_A < 1 \cdot 10^{-3}$  ist  $C_2 = 0$  und  $C_1 = 0,53 \dots 0,4$ ,

b) Für  $n/n_A > 1 \cdot 10^{-3}$  ist  $C_2 = -(0,5 \dots 0,32) \cdot 10^{-3}$ ,

$$C_1 = 1,1 \dots 0,7;$$

$a$  = Gitterkonstante,  $n$  = Zahl der Farbzentren/cm<sup>3</sup>,

$n_A$  = Zahl der Anionenplätze/cm<sup>3</sup>.

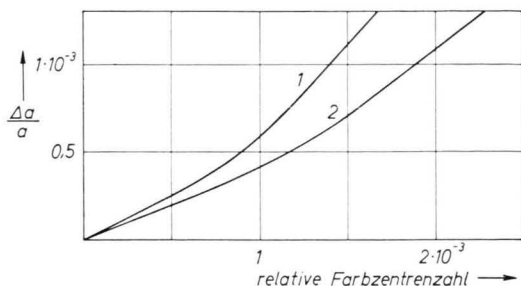


Abb. 3. Relative Gitterkonstantenänderung bei Farbzentrenbildung durch Neutronenbeschuss.

Eine Deutung dieser Ergebnisse erhält man aus Betrachtungen<sup>3-5</sup> über die F-Zentrenbildung. Für eine analytische Beschreibung fordern die Autoren von<sup>3,4</sup> zwei verschiedene F-Zentren. Der Anfangsverlauf würde dabei den F-Zentren entsprechen, welche in der Nähe von Versetzungen neu gebildet werden. Zum anderen entstehen F-Zentren aus bereits im Kristall vorhandenen Anionenlücken und während der Bestrahlung überall im Kristall neugebildeten Anionenlücken. Andere Autoren<sup>5</sup> nehmen an, daß bei der F-Zentrenbildung folgendes geschieht:

- I. Bildung von F-Zentren aus bereits im Kristall vorhandenen Lücken (Auffüllen einer Anionenlücke mit einem Elektron).
- II. Neubildung von Lücken unter Mitwirkung von Versetzungen, welche dann durch Prozeß I aufgefüllt werden.

Die zwei unterschiedlichen Prozesse wären dann: Auffüllen einer Anionenlücke mit einem Elektron (Modell von SEITZ<sup>6</sup>) und Neubildung von Lücken.

Analysiert man die Kurven von Abb. 1 nach dieser Methode<sup>5</sup>, so erhält man daraus den Verlauf der Anionenlückenkonzentration im Kristall. Dabei ergibt sich, daß bereits  $3 \cdot 10^{19}$  Anionenlücken/cm<sup>3</sup> (entspricht einer relativen Lückenzahl von  $0,48 \cdot 10^{-3}$ ) im Kristall vor der Bestrahlung vorhanden waren.

In Abb. 4 wurde nun die relative Gitterkonstantenänderung in Abhängigkeit von der relativen Anionenlückenzahl aufgetragen. Jetzt erhält man jeweils eine Gerade, welche durch Gl. (1) im Fall b) beschrieben

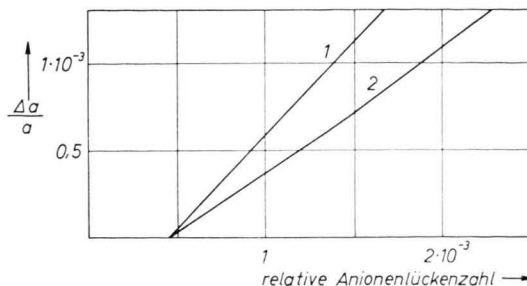


Abb. 4. Relative Gitterkonstantenänderung bei Anionenlückenbildung durch Neutronenbeschuss.

werden. Für  $\Delta a/a = 0$ , d. h. für den unbestrahlten Kristall, erhält man die relative Lückenzahl vor der Bestrahlung zu  $(n/n_A)_0 = -(C_2/C_1) = 0,46 \cdot 10^{-3}$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem Wert überein, den man durch Analyse der Verfärbungskurven nach<sup>5</sup> erhält. Dies legt den Schluß nahe, daß die beobachtete Gitteränderung nur durch die Lücken im Kristall hervorgerufen wird und reine F-Zentrenbildung durch Auffüllen von Lücken mit Elektronen keine meßbare Gitterkonstantenänderung hervorruft. Die Gitteränderung durch die bereits im Kristall vorhandenen Lücken wurde hier willkürlich Null gesetzt. Die Änderung durch Lückenbildung wird verschieden sein, je nachdem ob SCHOTTKY- oder FRENKEL-Fehlordnung vorliegt. Bei FRENKEL-Defekten erzeugen auch die Zwischengitteratome eine Gitteränderung. Dieser Fall liegt bei LiF im wesentlichen vor<sup>7</sup>.

Die Gitteränderung durch Defekte ist nach Rechnungen von ESHELBY<sup>8</sup>

$$\frac{\Delta a}{a} = 4 \pi A \left( \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \frac{1}{n_G}, \quad (2)$$

$n_G$  = Zahl der Atome auf Gitterplätzen pro verlagertes Atom,  $\sigma$  = POISSON-Zahl (für Alkalihalogenide  $\sigma \approx \frac{1}{2}$ ).

Vergleicht man die Gln. (1) und (2), so erhält man die Konstante  $A$ . Sie bedeutet anschaulich, um wieviel die nächsten Nachbarn eines FRENKEL-Defektes im Mittel verlagert werden. Dies ergab hier  $A = (0,13 a \dots 0,09 a)$ , wieder für die beiden Fälle, daß M-Zentren einfach oder doppelt zählen.  $A$  liegt in derselben Grö-

<sup>3</sup> P. V. MITCHELL, D. A. WIEGAND u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **117**, 442 [1960].

<sup>4</sup> F. FRÖHLICH, Z. Naturforschg. **16a**, 211 [1961].

<sup>5</sup> H. PEISL, W. WADELICH u. W. VON DER OSTEN, Z. angew. Phys. **14** [1962], im Erscheinen.

<sup>6</sup> F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. **18**, 384 [1946].

<sup>7</sup> D. BINDER u. W. STURM, Phys. Rev. **96**, 1519 [1954].

<sup>8</sup> J. D. ESHELBY, Solid State Physics, Academic Press Inc., Publishers, New York 1956, Band 3, 79.

Benordnung wie die für Metalle berechneten Verschiebungen<sup>9-11</sup>. Eine ausführliche Veröffentlichung der Untersuchungen erscheint in Kürze<sup>12</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danken wir für Unterstützung der Arbeit.

<sup>9</sup> K. H. BENNEMANN u. L. TEWORT, Z. Naturforschg. **15**a, 772 [1960].

<sup>10</sup> A. SEEGER u. E. MANN, J. Phys. Chem. Solids **12**, 326 [1960].

<sup>11</sup> L. A. GIRIFALCO u. V. G. WEIZER, J. Phys. Chem. Solids **12**, 260 [1960].

<sup>12</sup> H. PEISL, Z. angew. Phys. **14** [1962], im Erscheinen.

## Solvatisierte Elektronen in eingefrorenen Lösungen

Von DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und KLAUS EIBEN

Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Strahlenchemisches Laboratorium

(Z. Naturforschg. **17**a, 445-446 [1962]; eingegangen am 10. April 1962)

Solvatisierte Elektronen sind in wäßrigen Lösungen sehr kurzlebig<sup>1-3</sup>. Versuche, in Analogie zum Verhalten von Ionenkristallen<sup>4-6</sup>, Elektronen durch Bestrahlen von reinem Eis zu stabilisieren, führten bisher zu keinem Erfolg.

Wir haben gefunden, daß stabile solvatisierte Elektronen entstehen, wenn eingefrorene genügend alkalische Lösungen bestrahlt werden. Zum Beispiel färbt sich eine glasig erstarrte 2-n. Natronlauge bei 77 °K unter Einwirkung von Co-60- $\gamma$ -Strahlen tiefblau. Diese Farbe wird von den in der Matrix stabilisierten Elektronen verursacht. Das Absorptionsspektrum im sicht-

baren Bereich ist unabhängig von dem verwendeten Kation (Tab. 1). Das Elektron ist nicht am Metallion gebunden.

Das Absorptionsmaximum der solvatisierten Elektronen in flüssigem Methylamin<sup>7</sup> liegt 30 m $\mu$  langwelliger als in eingefrorener Natronlauge. In festem Methanol dagegen liegt es 35 m $\mu$  kurzwelliger.

Das Elektronenresonanzspektrum bestrahlter, eingefrorener Natronlauge ist in Abb. 1 a dargestellt.

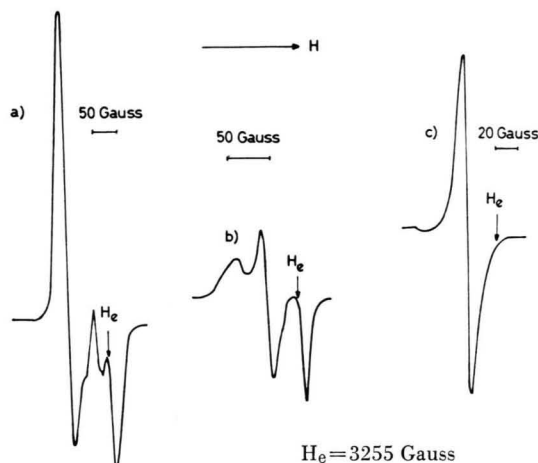


Abb. 1 a-c. Elektronenresonanzspektren von eingefrorenen Lösungen bei 77 °K. a) bestrahlte 2-n. Natronlauge (100 kV-Röntgen-Strahlen), b) bestrahltes Wasser<sup>8,9</sup> (Co-60- $\gamma$ ), c) Lösung von Natrium in Ammoniak (unbestrahlt).

Das Spektrum ist stark asymmetrisch. Es resultiert aus der Überlagerung von mindestens einem Singlett und einem Dublett. Wir nehmen an, daß das Dublett vom Hydroxylradikal herrührt. Nach SIEGEL und Mitarbeitern<sup>8,9</sup> tritt ein Dublett, welches dem Hydroxyl-

Lösungsmittel	Konzentration u. gelöster Stoff	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	Entfärbungstemperatur
Wasser	LiOH	blau *	100-110° K
Wasser	2-n. NaOH	575	100-110° K
Wasser	2-n. KOH	575	100-110° K
Wasser	2-n. CsOH	575	100-110° K
Methanol	2-n. CH <sub>3</sub> ONa	540	100-110° K
Äthanol	2-n. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa	580-590	100-110° K
n-Propanol	2-n. C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ONa	560	100-110° K
n-Butanol	2-n. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	570	100-110° K
s-Butanol	2-n. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	schwach blau	—
t-Butanol	2-n. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONa	keine Färbung	—
n-Amylalkohol	2-n. C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONa	keine Färbung	—
Phenol	2-n. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa	keine Färbung	—

Tab. 1. Absorptionsmaxima eingefrorener, Co-60- $\gamma$ -bestrahlter Lösungen bei 77 °K.

<sup>1</sup> J. WEISS, Ann. Rev. Phys. Chem. **4**, 143 [1953].

<sup>2</sup> E. HAYON u. J. WEISS, Proc. 2. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva **29**, 80 [1958].

<sup>3</sup> J. WEISS, Nature, Lond. **186**, 751 [1960].

<sup>4</sup> L. D. LANDAU, Phys. Z. USSR **3**, 664 [1933]; **9**, 158 [1936].

<sup>5</sup> Siehe N. F. MOTT u. R. R. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press, Oxford 1948.

<sup>6</sup> S. I. PEKAR, in "Investigations on the Electronic Theory of Crystals", Moskau-Leningrad 1951.

\* Mit LiOH konnte beim Einfrieren der Lösung kein durchsichtiges Glas erhalten werden.

<sup>7</sup> H. LINSCHITZ, M. G. BERRY u. D. SCHWEITZER, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5833 [1954].

<sup>8</sup> S. SIEGEL, L. H. BAUM, S. SKOLNIK u. J. M. FLOURNOY, J. Chem. Phys. **32**, 1249 [1960].

<sup>9</sup> S. SIEGEL, J. M. FLOURNOY u. L. H. BAUM, J. Chem. Phys. **34**, 1782 [1961].