

obige Abschätzung kaum anders interpretiert werden, als daß es sich bei der Assoziation der Pseudoisocyanindiäthylchloridionen, die die besprochenen Fluoreszenzphänomene verursachen, um relativ niedermolekulare Einheiten handeln muß. Das steht im Einklang mit der weiter vorne diskutierten starken Zunahme der Fluoreszenzintensität mit abnehmender Temperatur bei konstanter Abklingzeit.

Vorliegende Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Universität Gießen durchgeführt. Herrn Prof. Dr. W. HANLE danke ich für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. SCHMILLEN für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bewilligung von Sachmitteln und Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE, der den Fortgang der Arbeit mit großem Interesse verfolgte, für die Herstellung der Substanz und wichtige Diskussionsbeiträge.

Über die Abnahme von Elektronenzentren in ^{60}Co - γ -bestrahltem polykristallinem NaCl bei Adsorption von Gasen

J. G. RABE und G. JOPPIEN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. **24 a**, 796—802 [1969]; eingegangen am 7. Februar 1969)

Ionizing radiation generates color centers in sodium chloride. On adsorption of gases on preirradiated salt the concentration of electron centers decreases. Adsorbed azoethane partly decomposes forming nitrogen. About one to five electron centers disappear per nitrogen molecule formed depending on experimental conditions (temperature, amount of azoethane adsorbed and pretreatment of the salt). Electron centers disappear and nitrogen is formed with identical rates following first order kinetics. It is suggested that adsorbed molecules interacting with the surface cause electrons or holes to escape from their traps and eventually to recombine.

Durch ionisierende Strahlen werden in zahlreichen anorganischen Feststoffen Farbzentren erzeugt¹. Die Farbe kann durch Adsorption gasförmiger Molekeln teilweise ausgebleicht werden. An Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche (Silicagel, SiO_2 - Al_2O_3 -Katalysatoren) ist ein Ausbleichen der Farbe unmittelbar beobachtet worden^{2–5}. Auch durch ESR-Messungen lassen sich Strahleneffekte in Feststoffen erfassen und der Einfluß adsorbierter Molekeln auf Resonanzsignale untersuchen^{6–10}. Mit dem Ausbleichen der Farbe oder der Schwächung von ESR-Signalen ist häufig Chemisorption oder gar Zerfall der einwirkenden Molekeln verbunden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Abnahme der Konzentration von Elektronenzentren in bestrahltem polykristallinem NaCl unter der Einwirkung

verschiedener adsorbierter Gase und Dämpfe verfolgt. In NaCl werden vorwiegend F-Zentren (Anionenleerstellen mit je einem eingefangenen Elektron) und Defektelektronenzentren gebildet. Die quantitative Bestimmung von F-Zentren erfolgte nach der früher beschriebenen chemischen Methode, bei der durch Auflösen des Salzes in einer angesäuerten wäßrigen Lösung von Alkohol pro Elektron eine Molekel H_2 entwickelt wird¹¹. Die Zentrenbildung unter Bestrahlung ist von Kristalldefekten abhängig, die ihrerseits durch die Vorbehandlung des Salzes bestimmt sind. Über den Einfluß der Vorbehandlung von NaCl (Dotieren mit Ca-Ionen, thermische Behandlung, Zerkleinerung durch Mahlen, Lagern des gemahlten Salzes) auf die Zentrenbildung wurde schon berichtet¹². Der

¹ J. H. SCHULMAN u. W. D. COMPTON, Color Centers in Solids, Macmillan Co., New York 1963.

² H. W. KOHN, Nature **184**, 630 [1959]; J. Chem. Educ. **42**, 356 [1965].

³ R. R. HENTZ, J. Phys. Chem. **68**, 2889 [1964]. — R. R. HENTZ, L. M. PERKEY u. R. H. WILLIAMS, J. Phys. Chem. **70**, 731 [1966]. — E. A. ROJO u. R. R. HENTZ, J. Phys. Chem. **70**, 2919 [1966].

⁴ J. G. RABE, B. RABE u. A. O. ALLEN, J. Phys. Chem. **70**, 1098 [1966].

⁵ G. F. SHIPMAN, J. Phys. Chem. **70**, 1120 [1966].

⁶ H. W. KOHN u. E. H. TAYLOR, Actes deuxieme Congr. Intern. Catalyse, Paris 1961.

⁷ V. B. KAZANSKII, G. B. PARIISKII u. V. V. VOEVODSKII, Discussions Faraday Soc. **31**, 203 [1961].

⁸ G. K. BORESKOV, V. B. KAZANSKII, YU. A. MISHCHENKO u. G. B. PARIISKII, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **157**, 384 [1964], engl. Übers. Intern. Chem. Eng. **5**, 79 [1965].

⁹ J. H. LUNSFORD, J. Phys. Chem. **68**, 2312 [1964]. — J. H. LUNSFORD u. J. P. JAYNE, J. Phys. Chem. **69**, 2182 [1965].

¹⁰ R. L. NELSON, A. J. TENCH u. B. J. HARMSWORTH, Trans. Faraday Soc. **63**, 1427 [1967]. — R. L. NELSON u. A. J. TENCH, Trans. Faraday Soc. **63**, 3039 [1967].

¹¹ J. G. RABE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 108 [1967].



Zerfall von adsorbiertem Azoäthan wurde durch den gebildeten Stickstoff nachgewiesen. Von besonderem Interesse war hier der Vergleich der Zentrenabnahme mit der Stickstoffbildung.

Experimentelles

Es wurde NaCl „ultrarein“

($\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ca}^{2+}/\text{Na}^+$; $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ Sr}^{2+}/\text{Na}^+$)

von Merck verwendet. Herstellung der Schmelzen, Dotieren mit CaCl_2 und Mahlen der Proben wurden bereits beschrieben¹². Azoäthan war nach einer von RENAUD und LEITCH¹³ angegebenen Methode synthetisiert und durch Säulenchromatographie an aktiviertem Al_2O_3 gereinigt worden. Die unter Argon bei weitgehendem Ausschluß von Feuchtigkeit in einer glove-box gemahlenen Salzproben wurden in Glasampullen bei Raumtemperatur evakuiert ($\sim 10^{-5}$ Torr) und unter Lichtausschluß mit ^{60}Co - γ -Strahlen bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Dosisleistung betrug $1,5 \cdot 10^5 \text{ r} \cdot \text{h}^{-1}$. Vor der Azoäthandosierung wurden die bestrahlten Proben nochmals evakuiert und Azoäthan (als Dampf in einem bekannten Volumen gemessen) in die Salzampullen kondensiert, die dann unter Vakuum abgeschmolzen wurden. Nach etwa 20 Stunden wurden die Ampullen an einem Vakuumsystem über ein Brechsiel geöffnet, die permanenten Zerfallsprodukte (Hauptmenge N_2 , daneben H_2 und CH_4) nach Passieren einer Kühlfalle (flüssige Luft) mittels einer Toepler-Pumpe gesammelt und nach ihrer volumetrischen Bestimmung gaschromatographisch untersucht (Molekularsieb 5 Å bei $\sim 40^\circ\text{C}$, Helium als Trägergas; Wärmeleitfähigkeitsdetektor für N_2 und H_2 ; Flammenionisationsdetektor für CH_4). Zur Bestimmung der Elektronenzentren wurden die Proben in einer entgasten angesäuerten (0,1 n H_2SO_4) wäßrigen Lösung von Äthanol (3m) gelöst und der erzeugte Wasserstoff zusammen mit teilweise noch adsorbiertem N_2 und CH_4 volumetrisch und gaschromatographisch bestimmt. Für kinetische Messungen wurde die dosierte Azoäthanmenge aus einem mit der Ampulle verbundenen Vorratsgefäß in die thermostatisierte Salzampulle verdampft und die Reaktion nach definierter Zeit durch Abpumpen des Azoäthans (Kondensation in einer Kühlfalle) und nachfolgendes Auflösen der Probe unterbrochen.

Ergebnisse

I. Abnahme der Elektronenzentren

Die durch γ -Bestrahlung in NaCl erzeugten Elektronenzentren sind bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß beständig, wenn die Proben im Vakuum bestrahlt und aufbewahrt werden. Auch nach mehreren Tagen ist keine Abnahme der Zentrenkonzentration meßbar. Bei der Einwirkung von Azoäthan oder anderen gasförmigen Stoffen auf die Salzoberfläche nimmt die Konzentration der

Elektronenzentren jedoch ab. Dies läßt sich durch Vergleich der Zentrenkonzentration von Proben gleicher Vorbehandlung und Bestrahlung vor und nach Zugabe von Azoäthan zeigen. In Abb. 1 ist die Konzentration der Elektronenzentren für reines und für Ca^{2+} -dotiertes NaCl in Abhängigkeit von

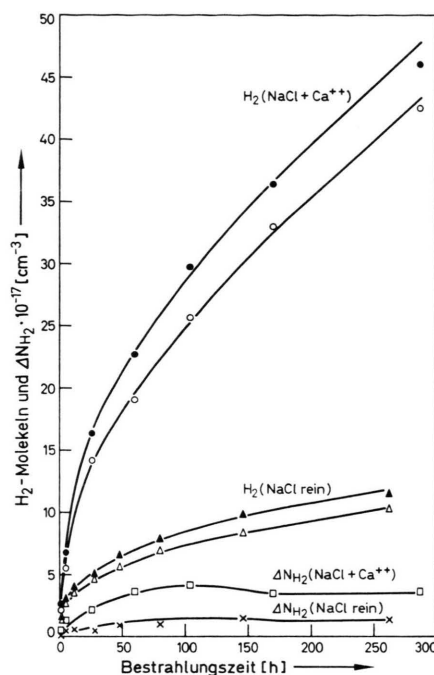


Abb. 1. Konzentration der Elektronenzentren (gemessen als Zahl der H_2 -Molekeln pro cm^3) in NaCl als Funktion der Bestrahlungszeit vor und nach Einwirkung von Azoäthanmolekeln. ● und ▲: Konzentration vor Azoäthan-einwirkung. ○ und △: Konzentration nach Azoäthaneinwirkung. Spez. Oberfläche: Reines NaCl — $0,54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Ca^{2+} -dot. NaCl ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ca}^{2+}/\text{Na}^+$) — $0,81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Azoäthankonzentration: $1,5 \cdot 10^{18}$ bzw. $2,2 \cdot 10^{18}$ Molekeln pro cm^3 Salz ($\sim 50\%$ monomolekulare Bedeckung).

Gasart	Druck (25°C) [Torr]	Zentrenabnahme $\Delta N_{\text{H}_2} \cdot 10^{-17} [\text{cm}^{-3}]$
N_2	6,0	1,46
H_2	12,1	1,61
O_2	7,4	1,41
N_2O	18,1	1,89
Ar	16,0	1,69
Azoäthan (50% Monoschicht)		1,61

Tab. 1. Abnahme der Elektronenzentren ΔN_{H_2} in NaCl nach Einwirkung verschiedener Gase. Reines NaCl , 20 Min. gemahlen, spez. Oberfläche $\sim 0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Bestrahlungszeit: 67–70 h, Konzentration der Elektronenzentren: $6,87\text{--}7,02 \cdot 10^{17} \cdot \text{cm}^{-3}$, Einwirkungszeit ~ 20 h.

¹² J. G. RABE u. G. JOPPIEN, Z. Naturforsch. **23a**, 1170 [1968].

¹³ R. RENAUD u. L. C. LEITCH, Can. J. Chem. **32**, 545 [1954].

der Bestrahlungszeit aufgetragen, und zwar sowohl vor als auch nach Zugabe von Azoäthan (Azoäthan-einwirkung etwa 20 Stunden). Auch nach Adsorption anderer Gase verringert sich die Zentrenkonzentration. Dies läßt Tab. 1 erkennen, in der die Abnahme ΔN_{H_2} der Zentren nach Gaszugabe angegeben wird. Obgleich die Gase verschiedene Elektronenaffinität haben, bringen sie etwa die gleiche Menge an Elektronenzentren zum Verschwinden.

II. Reaktionsprodukte des Azoäthans an bestrahltem NaCl

Bei der Einwirkung von Azoäthan auf bestrahltes NaCl tritt teilweise ein Zerfall dieser Molekeln ein (bei $\sim 50\%$ Oberflächenbedeckung max. 10% der zugefügten Molekeln). Es wird Stickstoff gebildet, dessen Menge als repräsentativ für den insgesamt eingetretenen Zerfall von Azoäthan angesehen werden kann. Andere permanente Gase (H_2 und CH_4) machen nur einige Prozent der Gesamtmenge aus. C_4 - sowie kleine Mengen C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe konnten ebenfalls nachgewiesen werden. Überraschend war die Beobachtung, daß der entstandene Stickstoff zum größten Teil irreversibel an NaCl adsorbiert war. Nur eine kleine Menge (~ 1 – 10% der gesamten N_2 -Menge) konnte bei Raumtemperatur zusammen mit Wasserstoff und Methan, das ebenfalls teilweise adsorbiert blieb, sowie C_2 -, C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen und unverändertem Azoäthan abgepumpt werden. Der größere Anteil des Stickstoffes und ein Teil des Methans wurde erst beim Auflösen der Salzprobe zur Zentrenbestimmung frei und konnte dann gemeinsam mit dem aus den Zentren entwickelten Wasserstoff gaschromatographisch bestimmt werden. Bei Einwirkung von Stickstoff auf bestrahltes Salz wurde jedoch keine irreversible Adsorption dieses Gases beobachtet, auch die Adsorption der anderen in Tab. 1 genannten Gase war reversibel.

Die vom Salz abpumpbaren Produkte wurden bis auf N_2 , H_2 und CH_4 in einer Kühlfalle (flüssige Luft) zunächst zurückgehalten und später nach Verdampfen volumetrisch bestimmt. Bei den Versuchen mit reinem NaCl entsprach dieses Volumen etwa der eingesetzten Azoäthanmenge. Offenbar konnte praktisch das gesamte nicht unter Stickstoffbildung zerfallene Azoäthan wieder abgepumpt werden. Bei den Versuchen mit Ca^{2+} -dotiertem Salz hingegen konnte nur ein sehr kleiner Teil des Azoäthans wiedergewonnen werden. Die Ca^{2+} -

dotierten Proben unterschieden sich schon dadurch von den reinen Proben, daß das durch Bestrahlung grünlich gefärbte Salz nach der Azoäthanadsorption eine rötliche Färbung annahm. Diese Färbung blieb auch beim Abpumpen der Reaktionsprodukte bis zum Auflösen der Proben erhalten. Nach Auflösen blieb bei den Ca^{2+} -dotierten Proben eine flockige Substanz zurück, die weder in Äther, Alkohol und Essigsäure noch in Pyridin löslich ist und keinen definierten Schmelzpunkt hat. Um eine Elementaranalyse zu ermöglichen, mußten die geringen Mengen dieser Substanz aus zahlreichen Einzelversuchen gesammelt werden. Die Analyse ergab: C: $55,1\%$; N: $26,2\%$; H: $6,0\%$. Die isolierte Substanz muß ein Reaktionsprodukt des Azoäthans sein. Azoäthan hat die Zusammensetzung: C: $55,8\%$; N: $32,5\%$; H: $11,7\%$. Zentrenabnahme ΔN_{H_2} und Stickstoffbildung sind anscheinend unabhängig von der Bildung des hochmolekularen Produktes, denn das $\Delta N_{\text{H}_2}/\text{N}_2$ -Verhältnis ist dem an reinem Salz sehr ähnlich, obwohl hier dieses Produkt nicht gebildet wurde. Es ist nicht auszuschließen, daß das Produkt erst beim Auflösen des Salzes gebildet wird.

III. Das Verhältnis $\Delta N_{\text{H}_2}/\text{N}_2$

In Abb. 2 sind die Abnahme der Konzentration der Elektronenzentren ΔN_{H_2} und die Stickstoffausbeute (abpumpbarer und irreversibel adsorbierter Stickstoff) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit aufgetragen. Die Zentren Differenz ΔN_{H_2} nimmt zunächst mit der Bestrahlungszeit zu. Bei höheren Bestrahlungszeiten durchläuft ΔN_{H_2} jedoch ein Maximum. Die Stickstoffausbeute hängt in gleicher Weise von der Bestrahlungszeit ab. Die Stickstoffausbeuten sind wie die Elektronenzentrenabnahme und die Gesamtkonzentration der Zentren beim reinen Salz erheblich kleiner als beim Ca^{2+} -dotierten. Die Zentrenabnahme ist der Stickstoffausbeute proportional, wie Abb. 3 erkennen läßt. Der Zerfall von Azoäthan ist demnach — und die Maxima für ΔN_{H_2} und N_2 machen dies besonders deutlich — direkt von der Konzentration bestimmter Elektronenzentren im NaCl abhängig. Der Azoäthanzerfall und die Abnahme der Zentren unterscheiden sich bei reinem und Ca^{2+} -dotiertem Salz nicht grundsätzlich, obwohl, wie oben beschrieben, am dotierten Salz noch eine zusätzliche Reaktion, nämlich die Bildung eines höhermolekularen Produktes, abläuft.

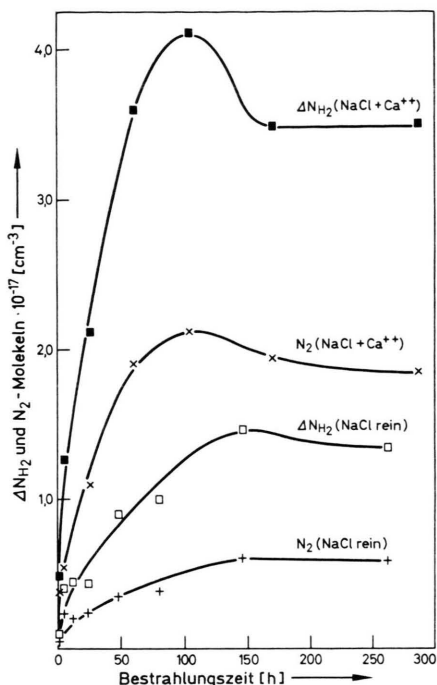


Abb. 2. Abnahme der Elektronenzentren ΔN_{H_2} in NaCl (Differenz der H_2 -Molekeln pro cm^3 vor und nach Azoäthan-einwirkung) und N_2 -Ausbeute durch Azoäthanzerfall als Funktion der Bestrahlungszeit.

Das Verhältnis $\Delta N_{\text{H}_2}/\text{N}_2 = 2,4$ in Abb. 3 zeigt an, daß mehr Elektronenzentren ΔN_{H_2} verschwinden, als Azoäthanmolekeln unter N_2 -Bildung zerfallen. Der Ca^{2+} -Gehalt des NaCl beeinflusst das $\Delta N_{\text{H}_2}/\text{N}_2$ -Verhältnis nicht oder nur geringfügig. Abhängig ist dieses Verhältnis von der adsorbierten Azoäthanmenge, der Reaktionstemperatur und dem Ausheilen von Defekten vor der Bestrahlung. Die Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Azoäthankonzentration zeigt Tab. 2. Die Proben I–IV stammen aus der gleichen Mahlung. Bei Adsorption sehr kleiner Azoäthanmengen (weniger als $\sim 12\%$ einer Monoschicht) hängt die Zentrenabnahme ΔN_{H_2} von der Azoäthankonzentration ab und bleibt dann oberhalb einer gewissen Konzentration über einen weiten Bereich (Faktor 20) praktisch unverändert. Die N_2 -Ausbeute hingegen ist über den gesamten Konzentrationsbereich annähernd konstant. Offensichtlich gibt es Elektronenzentren, die unter Einwirkung von Azoäthanmolekeln verschwinden, wobei Azoäthanmolekeln unter N_2 -Bildung zerfallen und andere Zentren, bei deren Verschwinden kein Zerfall von Azoäthan eintritt. Bei kleiner Azoäthankonzentration

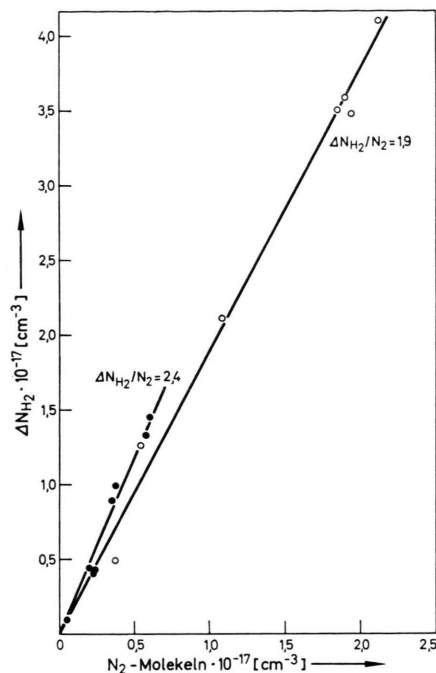


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Abnahme der Elektronenzentren ΔN_{H_2} in NaCl und N_2 -Ausbeute durch Azoäthanzerfall (Bestrahlungszeiten von 1 bis 250 Stunden, Azoäthan-einwirkung ca. 20 Stunden). ●: Reines NaCl (Abb. 2). ○: Ca^{2+} -dotiertes NaCl ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ca}^{2+}/\text{Na}^+$) (Abb. 2).

($1,07 \cdot 10^{17}$ Molekeln $\cdot \text{cm}^{-3}$ bei $1,6\text{--}1,7 \cdot 10^{17}$ $\Delta N_{\text{H}_2} \cdot \text{cm}^{-3}$) verschwinden bevorzugt Zentren der ersten Art, das Verhältnis $\Delta N_{\text{H}_2}/\text{N}_2$ ist daher klein (Probe I). Bei größerer Azoäthankonzentration (ab $1,85 \cdot 10^{17}$ Molekeln $\cdot \text{cm}^{-3}$) bewirken die zusätzlichen Molekeln lediglich eine weitere Abnahme der Zentren ΔN_{H_2} , ohne daß gleichzeitig mehr Stickstoff gebildet wird. Das $\Delta N_{\text{H}_2}/\text{N}_2$ -Verhältnis wird daher entsprechend größer (Proben II–IV).

Probe	I	II	III	IV
Bestrahlung [h]	67	67	64	64
Elektronenzentren $\cdot 10^{-17} [\text{cm}^{-3}]$	6,48	6,48	6,26	6,26
Azoäthanmolekeln $\cdot 10^{-17}$ pro cm^3 Salz	1,07 (7)*	1,85 (12)*	9,55 (63)*	39,3 (268)*
Zentrenabnahme $\Delta N_{\text{H}_2} \cdot 10^{-17} [\text{cm}^{-3}]$	0,96	1,61	1,73	1,66
N_2 -Molekeln $\cdot 10^{-17}$ pro cm^3 Salz	0,68	0,69	0,75	0,78
$\Delta N_{\text{H}_2}/\text{N}_2$	1,4	2,3	2,3	2,1

Tab. 2. Abnahme der Elektronenzentren ΔN_{H_2} in NaCl und N_2 -Bildung nach Adsorption unterschiedlicher Azoäthanmengen (reines NaCl, 20 min gemahlen, spez. Oberfläche $0,29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Einwirkungszeit: ~ 20 h). * % Monomolekulare Oberflächenbedeckung bei vollständiger Adsorption ($\sigma = 41 \text{ \AA}^2$).

Daß bei sehr kleiner Oberflächenbedeckung bevorzugt die zum Azoäthanzerfall führenden Zentren verschwinden, mag daran liegen, daß sie sich in ausgezeichneten Positionen der Oberfläche befinden. Ein Anhaltspunkt dafür ist die Beobachtung, daß auch die Defekte, die diesen Zentren zugrunde liegen, beim Lagern des gemahlten Salzes bevorzugt ausheilen, so daß nach Bestrahlung sowohl ΔN_{H_2} als auch die N_2 -Ausbeute kleiner sind. Tab. 3 zeigt, daß bei der länger gelagerten Probe ΔN_{H_2} und N_2 etwa um den gleichen Betrag vermindert sind: das $\Delta N_{H_2}/N_2$ -Verhältnis wird dadurch größer.

Probe	I	II
Lagerzeit * [min]	200	330
Zentrenabnahmen		
$\Delta N_{H_2} \cdot 10^{-17} [cm^{-3}]$	4,01	3,04
N_2 -Molekeln		
$\cdot 10^{-17}$ pro cm^3 Salz	2,08	1,00
$\Delta N_{H_2}/N_2$	1,9	3,0

Tab. 3. Lagerungseinfluß auf die Abnahme der Elektronenzentren ΔN_{H_2} in NaCl und N_2 -Bildung durch Azoäthanzerfall (Ca^{2+} -dot. NaCl ($2,5 \cdot 10^{-4} Ca^{2+}/Na^+$); 60 min. gemahlen; Bestrahlungszeit: 96 h; Azoäthaneinwirkung: ~ 20 h). * Lagerzeit: Zeit zwischen Beendigung des Mahlens und Evakuieren der Proben.

Sehr ausgeprägt ist der Einfluß der Temperatur auf dieses Verhältnis. Bei Salzproben gleicher Vorbehandlung und Bestrahlungszeit wurden nach Azoäthaneinwirkung folgende $\Delta N_{H_2}/N_2$ -Verhältnisse erhalten: 5,3 bei $-75^\circ C$; 3,0 bei $+25^\circ C$; 1,2 bei $+75^\circ C$. Die N_2 -Ausbeuten waren unabhängig von der Temperatur. Demnach verschwinden bei tiefer Temperatur nach der Gasadsorption mehr Zentren. Bei $+75^\circ C$ zerfällt pro verschwindendes Elektronenzentrum annähernd eine Azoäthanmolekel unter N_2 -Bildung.

IV. 100 eV-Ausbeute der Zentrenbildung in Oberflächennähe

Die Konzentration der Elektronenzentren ΔN_{H_2} , die unter Einwirkung von adsorbierten Gasen in bestrahltem NaCl verschwindet, ist auffallend groß, wenn man berücksichtigt, daß die Oberfläche nur $0,81 m^2 \cdot g^{-1}$ beträgt. Nur ein kleiner Bruchteil ($4,94 \cdot 10^{-4}$) der Na^+ - bzw. Cl^- -Ionen befindet sich in der ersten Oberflächenschicht. Tatsächlich ver-

schwinden wesentlich mehr Elektronenzentren, als diesem Bruchteil entspricht, was nur durch eine Anreicherung der Zentren in Oberflächennähe erklärt werden kann; denn bei homogener Verteilung der Zentren müßte man für die beobachtete Abnahme eine bis einige 1000 Å tief reichende Wirkung der adsorbierten Molekeln annehmen. Im Grenzfall (Elektronenzentren ΔN_{H_2} nur in der ersten Oberflächenschicht) ergibt sich eine örtliche Konzentration der Zentren von $\sim 10^{20}$ Zentren $\cdot cm^{-3}$ (l.c.¹²). Auf hohe örtliche Zentrenkonzentration wurde auch schon bei der Untersuchung der Zerfallskonstanten von Farbzentren beim Ausbleichen¹⁴ und der Leitfähigkeit¹⁵ geschlossen.

Tab. 4 enthält die strahlenchemischen Ausbeuten der Elektronenzentren für Ca^{2+} -dotiertes gemahltes Salz (vgl. Abb. 1). Nach einstündiger Bestrahlung errechnet man für die Ausbeute der Elektronenzentren $G(H_2) = 1,53$, was besagt, daß bei kurzen Bestrahlungszeiten im Mittel 65 eV zur Bildung eines Zentrums benötigt werden. Dies stimmt mit den für F-Zentren in Einkristallen gefundenen Werten (35 bis 98 eV) gut überein¹⁶⁻¹⁸. Für die verschwindenden Elektronenzentren erhält man dagegen $G(\Delta N_{H_2}) = 579$, was einem Bedarf von 0,17 eV für die Bildung eines Zentrums in der Oberflächenschicht entspricht. Da allgemein etwa 25 eV zur Bildung eines Ionenpaares anzunehmen sind, muß eine Wanderung von Elektronen oder Excitonen über einige hundert Gitterabstände erfolgt sein, bevor durch Elektroneneinfang Zentren gebildet werden. Die Erzeugung von Zentren kann man als eine spezifische Art der Speicherung von Anregungsenergie ansehen, die bei Bestrahlung absorbiert wurde. Beim Bestrahlen des Salzes wandert demnach Anregungsenergie zur Oberfläche und wird in Form von Zentren in Oberflächennähe gespeichert.

V. Geschwindigkeit der Zentrenabnahme ΔN_{H_2} und der N_2 -Bildung aus Azoäthan

Die zeitliche Abhängigkeit der Zentrenabnahme und der N_2 -Bildung konnte nur diskontinuierlich — an jeweils einer Probe nach unterschiedlicher Reaktionszeit — verfolgt werden, da die Bestimmung der Zentrenkonzentration und N_2 -Ausbeute nach Auf-

¹⁴ J. J. MARKHAM, R. T. PLATT u. I. L. MADOR, Phys. Rev. **92**, 597 [1953].

¹⁵ H. S. INGHAM jr., u. R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **117**, 1207 [1960].

¹⁶ F. FRÖHLICH u. S. ALTRICHTER, Ann. Physik **17**, 143 [1966].

¹⁷ A. S. NOWICK, Phys. Rev. **111**, 16 [1958].

¹⁸ R. D. JORDAN u. R. S. ALGER, J. Appl. Phys. **31**, 747 [1960].

Bestrahlungs- zeit [h]	Absorbierte Energie $\cdot 10^{-20}$ [eV $\cdot \text{g}^{-1}$]	Elektronen- zentren (H_2) $\cdot 10^{-17}$ [g^{-1}]	$G(\text{H}_2)$	Abs. Energie * i. d. Ober- flächen- schicht $\cdot 10^{-17}$ [eV]	Elektronen- zentren (ΔN_{H_2}) ** $\cdot 10^{-17}$ [g^{-1}]	$G(\Delta N_{\text{H}_2})$ ***
1	0,0792	1,12	1,53	0,0391	0,226	579
5	0,396	3,12	0,79	0,195	0,584	300
26	2,04	7,54	0,37	1,01	0,972	96
60	4,75	10,5	0,22	2,34	1,66	72
103,5	8,20	13,8	0,17	4,04	1,91	47
169,5	13,4	16,9	0,13	6,62	1,61	24
287	22,7	21,3	0,09	11,2	1,62	14

* bezogen auf NaCl in der Oberflächenschicht eines Gramms NaCl.

** ΔN_{H_2} ist die Konzentration der Elektronenzentren, die bei Adsorption von Azoäthan verschwinden.

*** Für den Grenzfall, daß die Elektronenzentren ΔN_{H_2} in der Oberflächenschicht lokalisiert sind.

Tab. 4. Strahlenchemische Ausbeute der Elektronenzentren in γ -bestrahltem NaCl-Pulver (der G -Wert ist die Zahl der pro 100 eV absorbierte Energie erzeugten Zentren). Ca^{2+} -Dotierung: $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ca}^{2+}/\text{Na}^+$; spez. Oberfläche: $0,81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

lösen der Probe erfolgte. Als Reaktionszeit wurde die Zeit zwischen Beginn der Azoäthanadsorption und Beginn des Auflöserns der Probe gewertet. Bei einem solchen Verfahren sind größere Streuungen der Meßwerte nicht auszuschließen, zumal die Abnahme ΔN_{H_2} die Differenz zweier Meßwerte ist. In Abb. 4 sind die Zentrenabnahme ($\Delta N_{\text{H}_2(t=\infty)} - \Delta N_{\text{H}_2(t)}$) und die N_2 -Bildung ($N_{2(t=\infty)} - N_{2(t)}$) in logarithmischem Maßstab gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die Geraden lassen sowohl für das Verschwinden der Zentren als auch für die Bildung des Stickstoffes auf einen Verlauf nach erster Ordnung schließen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit sich mit der Menge des adsorbierten Azoäthans ändert, muß die Reaktion pseudo erster Ordnung sein. Aus den Steigungen der Geraden errechnet man sehr ähnliche Geschwindigkeitskonstanten, die praktisch

unabhängig von der Reaktionstemperatur sind. Für eine ~ 70 -proz. Oberflächenbedeckung mit Azoäthan beträgt die Halbwertszeit der Zentrenabnahme und der Stickstoffbildung etwa 10 Minuten.

Diskussion

Mit der Vorstellung, daß unter der Einwirkung von adsorbierten Molekeln auf bestrahltes NaCl Elektronen oder Defektelektronen ihren Potentialmulden entkommen können und in einem Rekombinationsprozeß verschwinden, lassen sich die meisten experimentellen Ergebnisse in Übereinstimmung bringen. Die Rekombinationsenergie vermag dann die adsorbierten Molekeln eventuell bis zum Zerfall anzuregen.

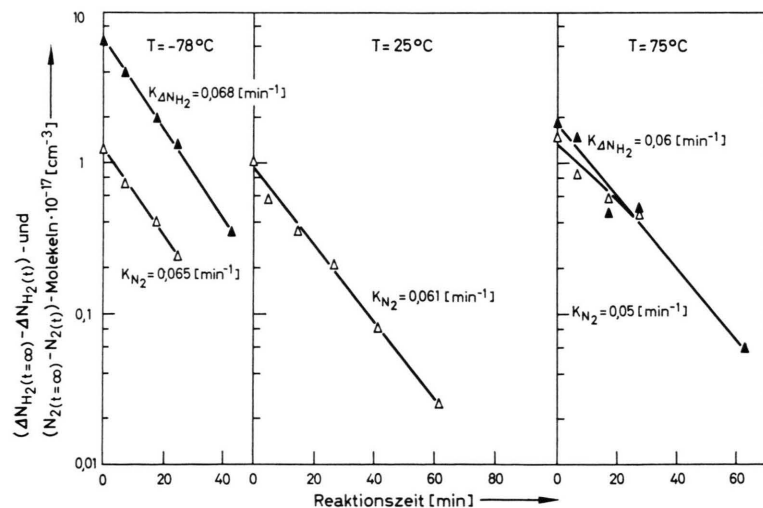


Abb. 4. Abnahme der Elektronenzentren ΔN_{H_2} in NaCl und N_2 -Ausbeute durch Azoäthanzerfall als Funktion der Reaktionszeit. \blacktriangle : Abnahme der Elektronenzentren ΔN_{H_2} (Geschwindigkeitskonstante $K_{\Delta N_{\text{H}_2}}$), \triangle : N_2 -Ausbeute durch Azoäthanzerfall (Geschwindigkeitskonstante K_{N_2}).

Das Verschwinden von Zentren in bestrahlten Feststoffen bei Einwirkung adsorbierter Molekeln ist vielfach durch Ladungsübertragung erklärt worden⁸⁻¹⁰. LUNSFORD und JAYNE⁹ konnten zeigen, daß bei der Adsorption von CO_2 an bestrahltes Magnesiumoxid paramagnetische Zentren (Elektronen in Oberflächen-Anionenleerstellen) verschwinden und das ESR-Spektrum des CO_2^- -Radikals auftritt. Um einen solchen Ladungsübergang kann es sich hier nicht handeln, denn unabhängig von der Elektronenaffinität der adsorbierten Molekeln nimmt die Elektronenzentren-Konzentration um den gleichen Wert ab (Tab. 1).

Aus demselben Grund ist auch ein von HENTZ³ für die Desalkylierung von Isopropylbenzol an bestrahltem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator diskutierter Mechanismus hier wenig wahrscheinlich; nach diesem Mechanismus erfolgt nach Ladungsübergang Rekombination des Radikalkations mit dem Elektron eines Elektronenzentrums.

Als ersten Schritt für die Befreiung einer Ladung aus seiner Falle muß man die Adsorption einer Molekel in der Nähe eines Zentrums ansehen, das von der Oberfläche nicht weit entfernt ist. Die Störung des Potentialfeldes, beispielsweise durch Änderung des Ionenabstandes in der Oberflächenschicht¹⁹ mag zur Schwächung des eine Ladung umgebenden Potentialwalles führen. Auf Grund des

Tunneleffektes können dann Ladungen durch den Potentialwall entkommen und rekombinieren.

Die Abnahme der Elektronenzentren ΔN_{H_2} nach erster Ordnung (Abb. 4) stimmt damit überein und wurde auch bei thermischen Glow-Kurven bestrahlter NaCl-Kristalle erhalten mit Aktivierungsenergien von $\sim 0,4 \text{ eV}$ ²⁰.

Schon bei physikalischer Adsorption von Molekeln dicht an oberflächennahen Zentren sollte durch Wechselwirkung mit der Oberfläche eine entsprechende Schwächung des Potentialwalles grundsätzlich möglich sein. Daß mit abnehmender Reaktionstemperatur mehr Elektronenzentren ΔN_{H_2} verschwinden (Kap. III), läßt sich darauf zurückführen, daß für einen größeren Anteil der adsorbierten Molekeln eine hinreichende Wechselwirkung mit der Oberfläche vorhanden ist (in ähnlicher Weise wie mit abnehmender Temperatur der Anteil der adsorbierten Molekeln oberhalb einer bestimmten differentiellen Adsorptionswärme zunimmt). Allein größere adsorbierte Mengen führen bei gleicher Temperatur nicht zur Erhöhung der Zentrenabnahme (Tab. 2). Die Rekombinationsenergie (Elektron-Defektelektron) wird entweder ins Gitter dissipiert oder regt adsorbierte Molekeln an, die bei ausreichender Anregung zerfallen können.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium (RABE) und die Unterstützung durch Sach- und Personalmittel.

¹⁹ D. J. YATES, *Advan. Catalysis* **12**, 265 [1960].

²⁰ A. HALPERIN, A. A. BRAUER, A. BEN-ZVI u. N. KRISTIANPOLLER, *Phys. Rev.* **117**, 416 [1960].