

## Der Einfluß tiefer Temperaturen auf die Strahlenschädigung von organischen Kristallen durch 100 keV-Elektronen

G. SIEGEL \*

I. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 27 a, 325—332 [1972]; eingegangen am 30. Oktober 1971)

### *The Influence of Very Low Temperature on the Radiation Damage of Organic Crystals Irradiated by 100 keV-Electrons*

The radiation damage of electron irradiated organic compounds (paraffin, tetracene) was investigated in the temperature range 300—4 K. The radiation damage was measured by the decrease of diffraction intensities or the contrast of extinction contours. The damage of the crystals at 4 K required considerable higher electron doses than at 300 K. This result is explained as follows: The total radiation damage proceeds by two steps: 1) By primary radiation damage — excitation of energy levels with subsequent dissociation — which is almost temperature independent, 2) by secondary radiation damage — diffusion of molecular fragments — which decreases strongly with decreasing temperature.

Elektronen verursachen im Elektronenmikroskop beim Durchtritt durch organische oder biologische Präparate bekanntlich Strahlenschäden, die nur von der eingestrahnten Dosis (z. B. in As/cm<sup>2</sup>) abhängen. Diese von der Stromdichte unabhängigen Strahlenschäden treten also auch bei so geringen Elektronenintensitäten auf, daß eine makroskopische Erwärmung der Präparate sicher auszuschließen ist. Nach Untersuchungen verschiedener Autoren<sup>1-7</sup> besteht diese Strahlenschädigung organischer Objekte vornehmlich in einer Abtrennung aller Komponenten (H-, N-, O-Atome) mit Ausnahme des Kohlenstoffes, der höchstens innerhalb von Fragmenten aus Seiten- oder Endgruppen eines Moleküls das Material verläßt. Diese Schäden machen sich dann in Schrumpfungen, Struktur- und Kontraständerungen bemerkbar und führen bis zur vollständigen Zerstörung des eigentlichen Präparates, von dem nach Überschreiten einer gewissen Dosis im wesentlichen nur ein vernetztes Kohlenstoffgerüst zurückbleibt.

Diesem Mangel der elektronenmikroskopischen Methode kann durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung<sup>8-10</sup> entgegengewirkt werden. Eine Erhöhung der Primärenergie über 100 keV hinaus läßt jedoch nur noch eine geringfügige Verbesserung erwarten<sup>11, 12</sup>, wie auch die Transparenz dünner Schichten bei 1 MeV eine Sättigung zeigt<sup>13-15</sup>.

Bisher unbekannt war dagegen, ob die stromdichteunabhängigen Strahlenschäden durch eine drastische Verminderung der Beobachtungstemperatur

bis auf 4 K verringert werden können. Ein solcher Temperatureffekt war durchaus zu erwarten, da mit fallender Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit der entstandenen Molekülbruchstücke abnimmt, so daß sich eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Wiederherstellung der zerstörten Bindungen ergeben müßte. Außerdem hatten Messungen von ORTH und FISCHER<sup>2</sup> bei Temperaturerhöhung über Zimmertemperatur hinaus eine Verstärkung der Schädigung ergeben.

Daher wurde die Strahlenschädigung organischer Materialien im Bereich 300 ÷ 4 K unter Elektronenbestrahlung gemessen. Als Testsubstanzen wurden zwei einfache organische Verbindungen ausgewählt, deren Bindungstyp charakteristisch für eine Vielzahl anderer Moleküle ist; einmal Paraffin ( $\sim C_{32}H_{66}$ ) als Beispiel für aliphatische, zum anderen Naphthalen als Beispiel für aromatische Bindungen. Da Strahlenschäden auch eine Beobachtung lebender Substanz — z. B. Viren oder Bakterien — bei sinnvoller Vergrößerung im Elektronenmikroskop verhindern, wurden neben organischen Kristallen auch biologische Objekte untersucht. Über Messungen der Überlebensrate von Bazillensporen unter Elektronenbestrahlung bei tiefen Temperaturen wurde an anderer Stelle schon kurz berichtet<sup>16</sup>.

### Durchführung der Messungen

Die durch Massenverluste hervorgerufene Änderung des elektronenoptischen Hellfeld-Kontrastes<sup>17, 18</sup> kann als Maß für die Strahlenschädigung herangezogen werden, falls die Substanz in Form *amorpher*,

\* Jetzige Anschrift und Sonderdruckanforderungen an Dr. G. SIEGEL, AEG-Telefunken, D-1000 Berlin 33, Hohenzollern-damm 150.



dünnere Schichten vorliegt. Treten die Substanzen dagegen in *kristalliner* Form auf – wie z. B. Paraffin und Naphthacen, müssen jedoch Beugungseffekte die Kontrastmessungen stark beeinflussen<sup>19</sup>. Hier kann aber die Änderung der Intensität der Beugungsreflexe zur Messung der Strahlenschädigung herangezogen werden. In kinematischer Näherung (dünne Schichten) ist die integrale Intensität  $I_g$  eines Reflexes proportional zur Zahl  $N$  der durchstrahlten Elementarzellen:  $I_g = c \cdot N$ . Die Intensität eines Beugungsreflexes wird damit direkt proportional der Zahl der während der Bestrahlung noch vorhandenen intakten Elementarzellen.

Für qualitative Aussagen kann auch der Kontrast von Extinktionslinien herangezogen werden. Da für die Entstehung dieser Linien größere ungestörte Kristallbereiche Voraussetzung sind, sind die Kontraste dieser Linien ein sehr empfindliches Maß für die Strahlenschädigung des Kristalls. Die Kontraste verschwinden i. allg. schon, ehe an den Reflexintensitäten eine merkliche Änderung auftritt.

Für die Messungen wurde auf einer elektronenoptischen Bank<sup>20</sup> eine spezielle Beugungsapparatur für 100 keV-Elektronen aufgebaut (Abbildung 1). Die Stromdichte in der Präparatebene konnte durch die beiden magnetischen Linsen (Kondensor I und Kondensor II) in weiten Grenzen ( $10^{-4} \dots 10^{-10}$  As/cm<sup>2</sup>) variiert werden. Durch die geringen Strahlstromdichten war die makroskopische Erwärmung des Präparates vernachlässigbar gering. Der Käfig I diente in Verbindung mit einem Gleichstromverstärker zur Messung der Strahlstromdichte im Präparat vor und nach der Bestrahlung. Der Ablenkkondensator vor dem Präparat erlaubte eine Kippung des gesamten Beugungsbildes um kleine Winkel, um so die Untergrundintensität direkt neben einem Reflex messen zu können.

Das Präparat befand sich in einem He-Kühlbauteil<sup>21</sup>, das für Abbildungsuntersuchungen auch in das Siemens-Elmiskop IA eingesetzt werden konnte. Dahinter war das Kamerabauteil und ein weiterer, seitlich justierbarer Käfig II angeordnet, der über einen Gleichstromverstärker an einen x,t-Schreiber angeschlossen war und Nullstrahl- oder Reflexintensitäten über der Zeit und – bei konstanter Stromdichte – damit über der Dosis aufzuzeichnen gestattete. Der vom Käfig II aufgenommene Aperturwinkel betrug  $\Delta\theta \approx 5 \cdot 10^{-5}$ .

Da diese Apparatur eine vergrößerte elektronenoptische Abbildung der Präparate nicht erlaubte, wurde für diesbezügliche Versuche das Siemens-Elmiskop IA mit eingesetztem Kühlbauteil (einschl. Faraday-Käfig I) benutzt.

### Herstellung der Präparate

Die zu untersuchenden organischen Moleküle sollten möglichst einfach sein, um übersichtliche Verhältnisse zu erhalten. Für Vergleichsuntersuchungen bei  $T = 300$  K mußten die Substanzen andererseits bei dieser Temperatur einen genügend niedrigen Dampfdruck besitzen, um im Mikroskopvakuum beständig zu sein. Damit war die Molekülgröße nach unten hin beschränkt. Als aliphatische Verbindung wurde Paraffin (Fa. Merck, Erw. Pkt. 68 – 72 °C;  $\sim C_{32}H_{66}$ ) ausgewählt, das außer den Wasserstoff-Kohlenstoff- nur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen enthält, sowie die relativ einfache aromatische Verbindung Naphthacen (= Tetracen, 4 kondensierte Benzolringe in para-Stellung). Beide Substanzen konnten sowohl polykristallin als auch ein-

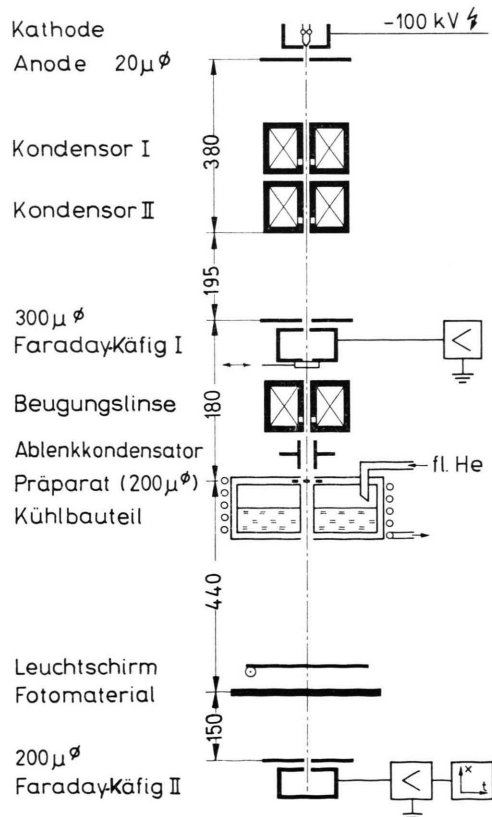


Abb. 1. Aufbau der elektronenoptischen Bestrahlungs- und Beugungsapparatur (schematisch).

kristallin in durchstrahlbaren Schichten präpariert werden.

*Paraffin* wurde nur in Form einkristalliner Schichten untersucht. Zur Präparation werden 1–2 Tropfen einer konzentrierten Lösung von Paraffin in Toluol auf eine saubere Wasseroberfläche gegeben. Danach wird die Schale so abgedeckt, daß das Toluol nur langsam verdunstet. Die auf der Wasseroberfläche schwimmende Paraffinschicht ist über große Bereiche (200–500  $\mu$ ) einkristallin und für 100 keV-Elektronen gut durchstrahlbar. Diese Schichten werden auf mit Formvar bedichteten Blenden oder auch freitragend aufgefangen.

Bei *Naphthacen* bewährte sich dieses Verfahren nicht. Hier werden kleine Tropfen einer konzentrierten Lösung in Toluol auf einen sauberen Glasobjektträger aufgetupft und dann langsam zum Eintrocknen gebracht. Nach dem Trocknen sind am Rand des Tropfenbereichs kleine einkristalline Lamellen entstanden – in Lichtreflexion als schmaler gelber Trockenrand erkennbar. Diese Einkristalle werden durch vorsichtiges Eintauchen des Objektträgers in destilliertes  $H_2O$  abgeschwemmt und auf Blenden aufgefangen. Naphthacen wurde auch in Form polykristalliner Aufdampfschichten untersucht, die durch Verdampfung im Hochvakuum aus Cu-Körbchen gewonnen wurden.

### Ergebnisse; Messungen bei 300 K

Abbildung 2 zeigt die bei 300 K gemessene Reflexintensität  $I_g$  für Paraffin als Funktion der eingestrahlten Elektronendosis  $D$  in  $As/cm^2$ . Die ge-

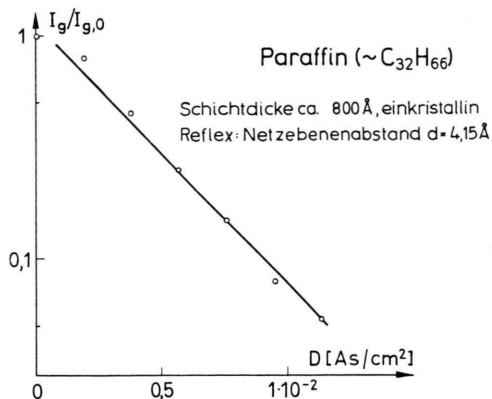


Abb. 2. Reflexintensität  $I_g/I_{g,0}$  von Paraffin bei Elektronenbeugung (100 keV) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis  $D$  bei 300 K (halblog. Darstellung).

messene Abhängigkeit läßt in guter Näherung eine Darstellung in der Form

$$I_g/I_{g,0} = e^{-\mu D} \quad (1 a)$$

zu, mit  $I_{g,0}$  = Reflexintensität bei der Dosis  $D = 0$ . Für Paraffin ergibt sich für die Schädigungskon-

stante  $\mu$

$$\mu_{\text{Par}} = 2,5 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/As, \quad (2 a)$$

Elektronenenergie  $E_0 = 100 \text{ keV}$ .

Über die Größe der Schädigungskonstanten  $\mu$  konnten bisher keine theoretischen Voraussagen gemacht werden.

Die gleichzeitige Untersuchung der Überlebensrate von Bakterien regte nun einen Vergleich mit den Formeln der klassischen Treffertheorie<sup>22–25</sup> an. Im einfachsten Fall – daß nämlich ein einziger Treffer die Zelle abtötet – liefert die Treffertheorie für die Überlebensrate  $N/N_0$  als Funktion der eingestrahlten Dosis  $D$

$$N/N_0 = e^{-\mu D}, \quad (1 b)$$

also ebenfalls wie in (1 a) eine exponentielle Abhängigkeit. Die Dimensionen der Schädigungskonstanten  $\mu$  richten sich dabei nach den verwendeten Dosiseinheiten für  $D$ . Wird die Dosis  $D_n$  speziell in Zahl der Elektronen/ $cm^2$  gemessen, so ergibt sich aus (1 b):

$$N/N_0 = e^{-\sigma_s D_n}, \quad (1 c)$$

wobei der Schädigungsquerschnitt  $\sigma_s$  anschaulich die zur Inaktivierung einer Zelle zu treffende Fläche angibt.

Zwischen der Schädigungskonstanten  $\mu$  (in  $cm^2/As$ ) und dem Schädigungsquerschnitt  $\sigma_s$  (in  $cm^2$ ) gilt der einfache Zusammenhang

$$\sigma_s = e \mu \quad (e: \text{Elementarladung}), \quad (3)$$

so daß für Paraffin aus (2 a) ein experimenteller Schädigungsquerschnitt

$$\sigma_{s, \text{Par}} = 4,0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \quad (2 b)$$

folgt.

Im folgenden soll nun versucht werden, dieses experimentelle Ergebnis zu deuten. Die Größe des Querschnitts (2 b) läßt einen Zusammenhang mit dem Ionisationsquerschnitt der bestrahlten Moleküle vermuten. Für einfache Kohlenwasserstoffe läßt sich nämlich der Ionisationsquerschnitt eines Moleküls durch Summation der Ionisationsquerschnitte der das Molekül aufbauenden Atome darstellen (Summenregel)<sup>26–28</sup>.

Nach BETHE<sup>29, 30</sup> beträgt der Ionisierungsquerschnitt eines H-Atoms für 100 keV-Elektronen:

$$\sigma_{\text{ion}}(H) = 1,85 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2. \quad (4)$$

Daraus ergibt sich unter Verwendung von Rechnungen von OTVOS und STEVENSON<sup>31</sup> der Ionisierungs-

querschnitt eines C-Atoms zu:

$$\sigma_{\text{ion}}(\text{C}) = 7,4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2. \quad (5)$$

Der gesamte Ionisierungsquerschnitt eines Paraffin-Moleküls berechnet sich damit aus (4) und (5) zu:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ion}}(\text{C}_{32}\text{H}_{66}) &= 32 \sigma_{\text{ion}}(\text{C}) + 66 \sigma_{\text{ion}}(\text{H}) \\ &= 3,6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Dieses Ergebnis ist aber bis auf eine geringe Abweichung identisch mit dem gemessenen Schädigungsquerschnitt  $\sigma_{s, \text{Par}}$  (2 b) des Paraffinkristalls.

Damit ergibt sich das wesentliche Resultat, daß auch die Strahlenschädigung einfacher organischer Kristalle mit Hilfe der klassischen Treffertheorie beschrieben werden kann, wobei der Schädigungsquerschnitt  $\sigma_s$  identisch ist mit dem Ionisationsquerschnitt eines Moleküls der Substanz:

$$\sigma_s = \sigma_{\text{ion, Molekül}}. \quad (7)$$

Im Sinne der Treffertheorie bedeutet dies, daß auch nach dem Zusammenbau der Moleküle zu einem Kristall weiterhin das einzelne Molekül die strahlenempfindliche Einheit bleibt.

Dieses Resultat wird gestützt durch den Vergleich mit Ergebnissen von Bestrahlungsuntersuchungen anderer Autoren. Diese zeigten, daß die Treffertheorie in ihrer Anwendung keineswegs auf lebende Zellen beschränkt ist, sondern daß auch die Schädigung biologisch aktiver organischer Moleküle (wie z. B. Enzyme) mit ihrer Hilfe beschrieben werden kann. Dabei ergab sich<sup>32</sup>, daß bis auf geringe Abweichungen allgemein der Schädigungsquerschnitt  $\sigma_s$  proportional ist zum Molekulargewicht  $M$  des Moleküls<sup>33</sup>:

$$\sigma_s = M \cdot 1,1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2, \quad E_0 = 100 \text{ keV}. \quad (8)$$

Der Anteil des Schädigungsquerschnittes, der auf ein im Molekül enthaltenes Kohlenstoffatom ( $M=6$ ) entfällt, ergibt sich aus (8) zu:

$$\sigma_s(\text{C}) = 6,6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2. \quad (9)$$

Ein Vergleich von (9) mit (5) zeigt, daß der pro C-Atom entfallende Schädigungsquerschnitt eines Moleküls bis auf eine geringe Abweichung (10%) identisch ist mit dem Ionisationsquerschnitt des C-Atoms.

Die empirisch gewonnene Formel (8) stellt also ebenfalls den Schädigungsquerschnitt  $\sigma_s$  als die (mittlere) Summe aller Ionisationsquerschnitte der Atome eines organischen Moleküls dar. Das aber führt unter Bestätigung der Summenregel wieder auf das Ergebnis (7).

Um die Beziehung (7) weiter zu prüfen, wurden entsprechende Bestahlungsmessungen auch an Naphthacen durchgeführt. Abbildung 3 zeigt die bei 300 K gemessene Reflexintensität als Funktion der eingestrahnten Elektronendosis – ebenfalls in halb-log. Darstellung. Im Gegensatz zu den Ergebnissen

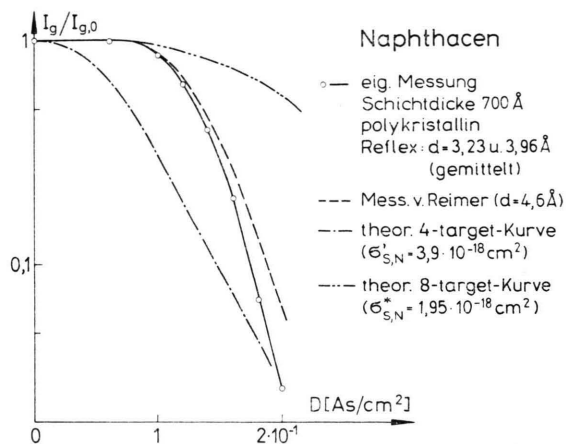


Abb. 3. Reflexintensität  $I_g/I_{g,0}$  von Naphthacen bei Elektronenbeugung (100 keV) in Abhängigkeit von der Bestahlungsdosis  $D$  bei 300 K (halb-log. Darstellung). – Zum Vergleich sind außer den eigenen Messungen auch die mit einer ähnlichen Meßanordnung gewonnenen Ergebnisse von REIMER<sup>7</sup> eingetragen. Weiter sind eingetragen eine theoretische 4-target-Kurve mit einem Inaktivierungsquerschnitt  $\sigma_{s, \text{Naph}} = 3,9 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  und eine 8-target-Kurve mit  $\sigma_{s, \text{Naph}} = 1,95 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  (entsprechend einer Zerlegung des Naphthacemoleküls in vier bzw. acht gleichgroße Targets).

bei Paraffin zeigt sich hier nicht die exponentielle Abhängigkeit (1 a) der Reflexintensität von der Dosis, so daß hier die einfache Treffertheorie mit der 1-Treffer-Kurve (1 b, c) nicht mehr angewandt werden kann. Die gemessene Abhängigkeit zeigt Ähnlichkeit mit den sogen. Mehr-Target-Kurven der Treffertheorie.

Besteht nämlich der zu inaktivierende Organismus aus  $n$  verschiedenen, aber gleichartigen strahlenempfindlichen Bereichen (Inaktivierungsquerschnitt  $\sigma_s$ ), von denen jeder mindestens einmal getroffen werden muß, so ergibt sich theoretisch die  $n$ -Target-Beziehung:

$$N/N_0 = 1 - (1 - e^{-\sigma_s D n})^n. \quad (10)$$

Die für Naphthacen gemessene Abhängigkeit der Reflexintensität von der Dosis zeigt nun Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Gl. (10) für  $n > 1$ .

Da die Messungen an Paraffin das einzelne Molekül als Inaktivierungsbereich im Sinne der Treffertheorie ergaben, wird man auch hier versuchsweise

vom Molekül ausgehen. Der Schädigungsquerschnitt des Naphthacens als Summe der Ionisationsquerschnitte berechnet sich nach (4), (5), (7) aus der Summenformel  $C_{18}H_{12}$  zu:

$$\sigma_{s, \text{Naph}} = 18 \sigma_{\text{ion}}(\text{C}) + 12 \sigma_{\text{ion}}(\text{H}) \\ = 1,55 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2. \quad (11)$$

Die Form des Molekül legt nahe, 4 Targets entsprechend der Zahl der kondensierten Benzolringe anzusetzen. Bei dieser Annahme entfällt auf jedes Target ein Schädigungsquerschnitt  $\sigma'_{s, \text{Naph}}$  von

$$\sigma'_{s, \text{Naph}} = \frac{1}{4} \sigma_{s, \text{Naph}} = 3,9 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2. \quad (12)$$

In Abb. 3 ist die mit  $\sigma'_{s, \text{Naph}}$  berechnete 4-Target-Dosiseffektcurve eingetragen, wobei schon eine gewisse Übereinstimmung mit dem experimentellen Verlauf festzustellen ist. Die noch verbleibende Abweichung ist dadurch zu erklären, daß auch eine  $n$ -Target-Kurve für dieses Molekül nicht mehr exakt gilt, sondern nur eine erste Näherung darstellt. Anschaulich wird verständlich, daß zum endgültigen Zerfall des Moleküls in zwei Teile an *ein und demselben* Benzolring mindestens zwei Treffer an gegenüberliegenden Stellen erfolgen müssen – eine Zusatzforderung, die in der  $n$ -Target-Kurve der vorliegenden Form nicht berücksichtigt ist. Trotz der noch relativ übersichtlichen Form des Moleküls ist die Angabe einer genauen und auswertbaren theoretischen Trefferkurve für diesen Fall sehr schwierig.

Ein sicherer Zerfall des Moleküls ist jedenfalls dann zu erwarten, wenn in *zwei* verschiedenen Bereichen *jedes* Benzolrings mindestens ein Treffer erfolgt. Dies führt zu einer 8-Target-Kurve mit

$$\sigma''_{s, \text{Naph}} = \frac{1}{8} \sigma_{s, \text{Naph}} = 1,95 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2. \quad (13)$$

In Abb. 3 ist weiter die nach (13) berechnete 8-Target-Kurve eingetragen. Man erkennt, daß die Meßkurven zwischen diesen beiden theoretischen Dosiseffektkurven liegen. Eine exakte Anwendung der statistischen Treffertheorie auf dieses Molekül wird daher wahrscheinlich auch die Meßkurven genau beschreiben können.

Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß die in der Strahlenchemie allgemein gemessene höhere Stabilität des Benzolrings gegenüber Bestrahlung<sup>35</sup> nichts weiter als eine Folge der Treffertheorie ist, da die Form des Moleküls stets mindestens zwei Treffer bis zum endgültigen Zerfall erfordert.

Als wesentliches Ergebnis ist zu bemerken, daß auch die Schädigung einfacher organischer Moleküle im Kristallverband mit Hilfe der Treffertheorie beschrieben werden kann, wobei sich der zugehörige Schädigungsquerschnitt in guter Näherung als Ionisationsquerschnitt des einzelnen Moleküls ergibt [Gl. (7)]. Das letztere bedeutet, daß in organischen Molekülen im Mittel *jede* Ionisation zur Dissoziation führt.

### Temperatureffekt bei der Strahlenschädigung organischer Kristalle

Die Bestrahlung von Paraffin oder Naphthacen hat eine Änderung der Beugungsintensitäten zur Folge. Über den Einfluß der Bestrahlungstemperatur gibt zunächst Abb. 4 a, b \* einen qualitativen Eindruck. Das linke Beugungsbild in beiden Abbildungen ist charakteristisch für die Reflexintensitäten vor Beginn der Bestrahlung<sup>36</sup>. Nach einer bestimmten Dosis ist bei 300 K (Bilder obere Reihe) bei beiden Materialien nur noch das Beugungsbild einer amorphen C-Schicht vorhanden; die kristalline Struktur ist also vollständig zerstört. Bei Bestrahlung der auf 4 K gekühlten Präparate hingegen sind bei gleicher Dosis die Reflexe noch gut erkennbar, so daß hier die Zerstörung geringer ist als bei höheren Temperaturen. Allerdings tritt auch bei tiefer Temperatur bei weiterer Erhöhung der Dosis eine Zerstörung der Kristalle ein, da auch dann die Intensität der Reflexe auf Null zurückgeht.

Abbildung 5 zeigt die elektronenmikroskopische Abbildung von Naphthacen-Kristallen während der Bestrahlung bei 300 K bzw. bei 4 K. Nach Bestrahlung mit Dosiswerten, bei denen bei Zimmertemperatur keine Extinktionslinien mehr erkennbar sind, sind bei dem auf 4 K gekühlten Präparat die Linien noch gut zu erkennen und bei gutem Kontrast bis zu etwa vier- bis fünfmal höheren Dosen zu beobachten. Die Dosiswerte liegen hier – absolut gesehen – niedriger als bei den Beugungsbildern in Abb. 4 b; die Kontraste der Extinktionslinien sind also ein sehr empfindliches Maß für die Strahlenschädigung der Kristalle.

Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse der quantitativen Intensitätsmessungen an Beugungsreflexen von Paraffin. Bei 300 K beginnt die Reflexintensität  $I_g$  sofort nach dem Einsetzen der Bestrahlung zu sinken und geht schnell auf Null zurück. Wird nun die Bestrahlungstemperatur abgesenkt, so bleibt die Re-

\* Abb. 4, 5, 8 und 9 auf Tafel S. 330 a–d.

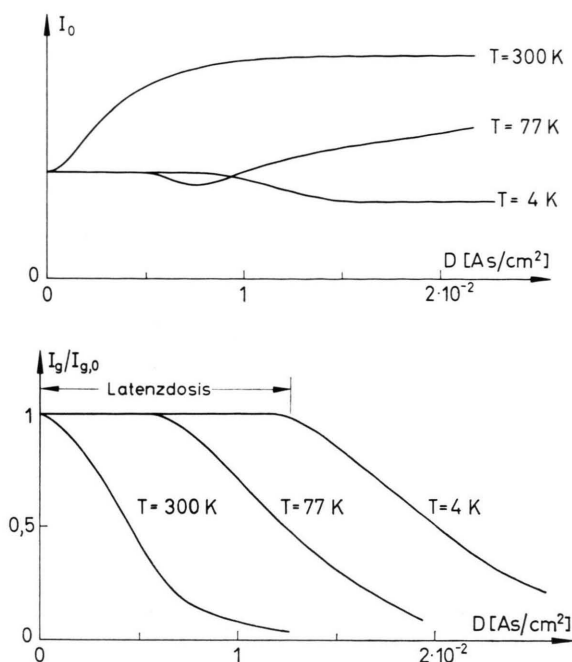


Abb. 6. Strahlenschädigung von Paraffin ( $\sim \text{C}_{32}\text{H}_{66}$ ) durch 100 keV-Elektronen bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen. Schichtdicke  $d_s \approx 800 \text{ \AA}$ , einkristallin; oben: Intensität des Nullstrahls  $I_0$  als Funktion der Bestrahlungsdosis  $D$ ; unten: Reflexintensität  $I_g/I_{g,0}$  als Funktion der Bestrahlungsdosis  $D$ . Gemessene Reflexe: Netzebenenabstand  $d = 4,15 \text{ \AA}$  oder  $d = 3,74 \text{ \AA}$ . Beide Reflexe liefern gleiche Ergebnisse. Die Meßkurven wurden jeweils auf gleiche Ausgangsintensität (bei  $D=0$ ) normiert. Meßapertur  $\Delta\vartheta = 5 \cdot 10^{-5}$ .

flexintensität bis zu immer größeren Dosiswerten konstant (Latenzdosis). Das wurde nach den qualitativen Beobachtungen (Abb. 4 und 5) auch erwartet. Erst nach Überschreiten der Latenzdosis sinkt die Intensität auf Null ab.

Obwohl die Messung der Nullstrahlintensität bei kristallinen Substanzen aus oben erwähntem Grunde im allgemeinen zur quantitativen Bestimmung von Strahlenschäden nicht geeignet ist, sei zur Illustration eine derartige Messung angeführt. Bei Paraffin zeigt die Nullstrahlintensität für 300 K einen der Reflexintensität entsprechenden Verlauf: Die Nullstrahlintensität wächst im gleichen Dosisbereich, in dem die Änderung der Reflexintensität erfolgt, auf einen Maximalwert an (s. vergleichbare Messungen bei Zimmertemperatur von REIMER<sup>7</sup>). Dieser Anstieg wird dabei durch den Massenverlust der Schicht verursacht; denn die Zerstörung der Kristallstruktur allein könnte höchstens durch Reflexverbreiterung zu einer Abnahme der gemessenen Nullstrahlintensität führen.

Mit fallender Temperatur wird der Intensitätsanstieg des Nullstrahls immer geringer, bis schließlich bei 4 K sogar eine leichte Intensitätsabnahme festzustellen ist.

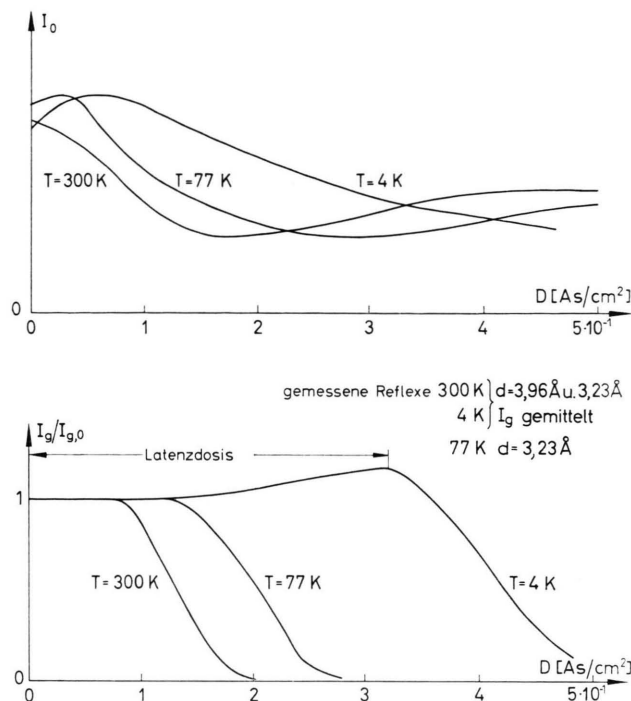


Abb. 7. Strahlenschädigung von Naphthacen durch 100 keV-Elektronen bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen; oben: Intensität des Nullstrahls  $I_0$  als Funktion der Bestrahlungsdosis  $D$ , Schichtdicke  $d_s \approx 5000 \text{ \AA}$ , polykristallin. Die Meßkurven wurden auf gleiche mittlere Intensität normiert; unten: Reflexintensität  $I_g/I_{g,0}$  als Funktion der Bestrahlungsdosis  $D$ ; Schichtdicke  $d_s = 700 \text{ \AA}$ , polykristallin. Die Meßkurven wurden auf gleiche Ausgangsintensität (bei  $D=0$ ) normiert. Meßapertur  $\Delta\vartheta = 5 \cdot 10^{-5}$ .

Für Naphthacen ergab sich bezüglich der Reflexintensitäten (Abb. 7) ein fast gleiches Verhalten wie bei Paraffin. Für die Messung mußte über die Intensitäten zweier Beugungsringe gemittelt werden, da hier während der Bestrahlung einige Beugungsringe intensiver werden, während andere Ringe an Intensität verlieren, so daß durch die Schädigung offenbar die Struktur bzw. der Strukturfaktor geändert werden.

Bei Naphthacen zeigen erst Präparate großer Schichtdicke ( $d_s \approx 5000 \text{ \AA}$ ) merkliche Änderungen der Nullintensität mit der Dosis. Hier ist jedoch die Nullintensität zur Messung von Strahlenschäden nicht mehr geeignet, da die Intensitätszunahme durch Massenverlust und die Intensitätsabnahme durch Interferenzeffekte nicht mehr zu trennen sind.

Aus diesen Messungen ergibt sich, daß bei tiefen Temperaturen geringere Strahlenschäden auftreten als bei Zimmertemperatur. Tatsächlich ist aber die in der Dosis um einen Faktor fünf erhöhte Bestrah-

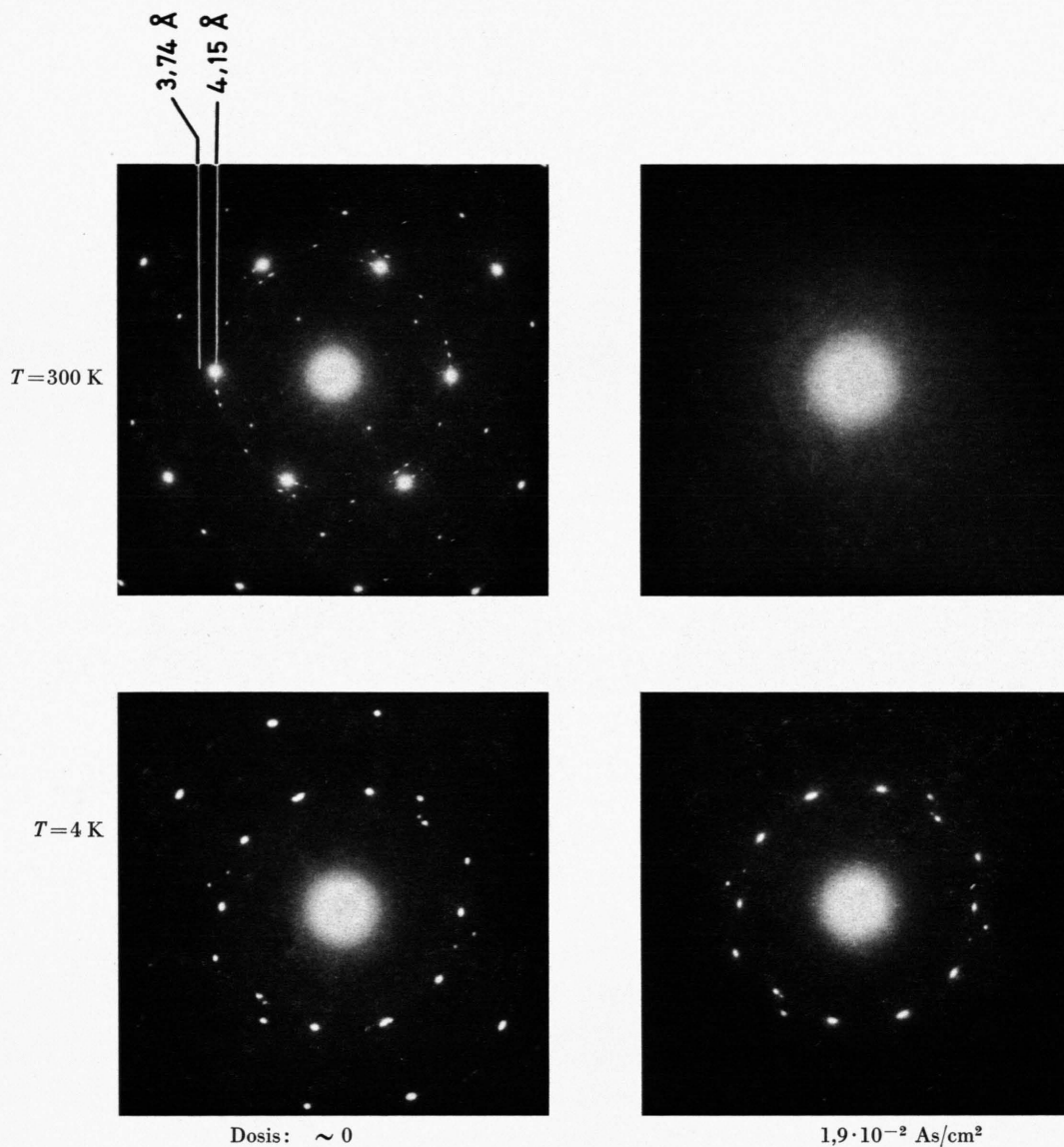
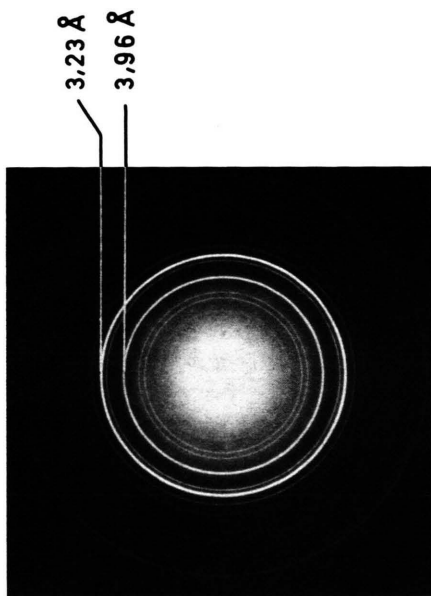
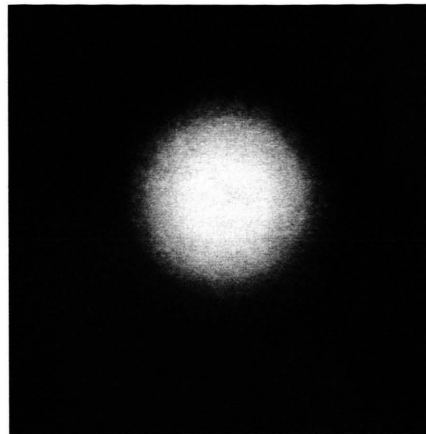


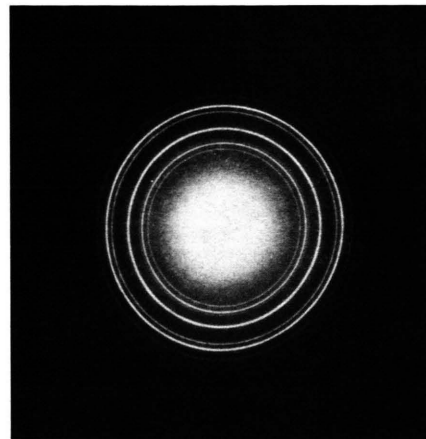
Abb. 4 a. Strahlenschädigung von Paraffin ( $\sim \text{C}_{32}\text{H}_{66}$ ) durch 100 keV-Elektronen bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen. Schon die Abkühlung der Kristalle von 300 K auf 4 K ergibt bei Paraffin eine Verminderung der Reflexintensitäten, bedingt durch das Zerspringen der Kristalle beim Abkühlen infolge thermischer Spannungen.



Dosis:  $\sim 0$



$T = 300 \text{ K}$

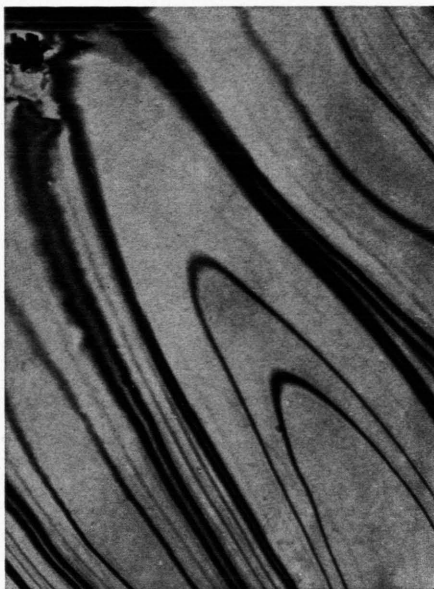


$T = 4 \text{ K}$

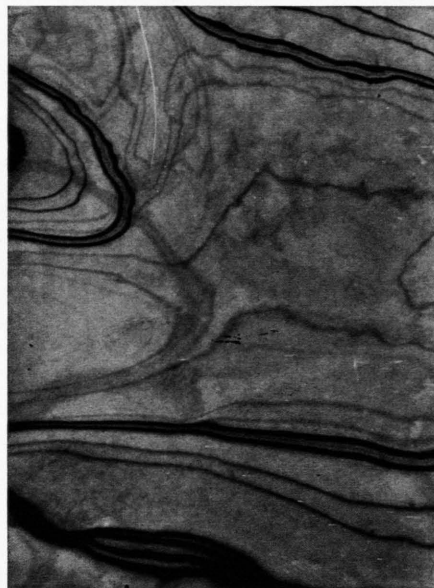
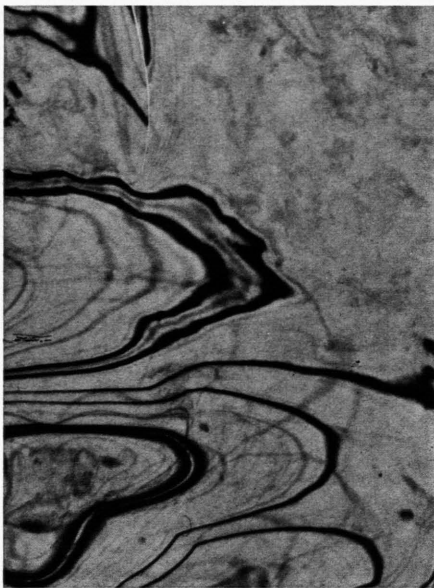
$3,2 \cdot 10^{-1} \text{ As/cm}^2$

Abb. 4 b. Strahlenschädigung von Naphthacen durch 100 keV-Elektronen bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen. Das linke Beugungsbild ist sowohl für Zimmertemperatur als auch für 4 K charakteristisch für die Reflexintensitäten vor Beginn der Bestrahlung.

$T = 300 \text{ K}$



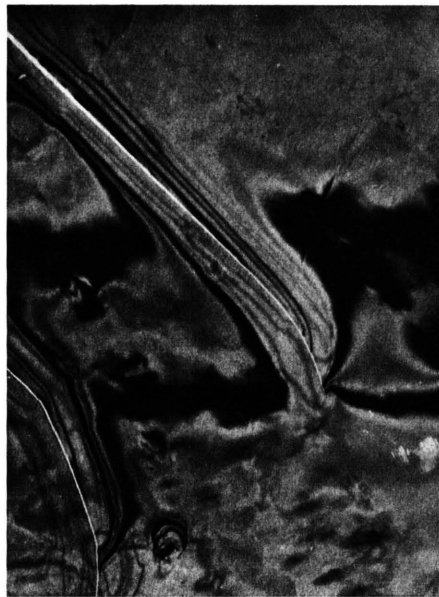
$T = 4 \text{ K}$



5  $\mu$   
Dosis:  $\sim 0$

$1,8 \cdot 10^{-1} \text{ As/cm}^2$

Abb. 5. Strahlenschädigung von Naphthacen durch 100 keV-Elektronen bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen (elektronenmikroskopische Abbildung).



← Abb. 8 a.  
Dosis:  $\sim 0$

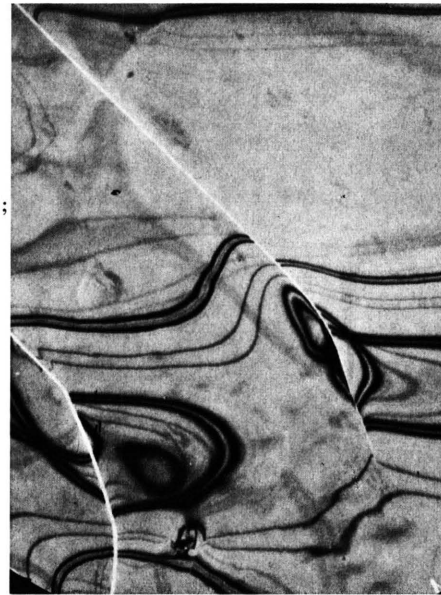
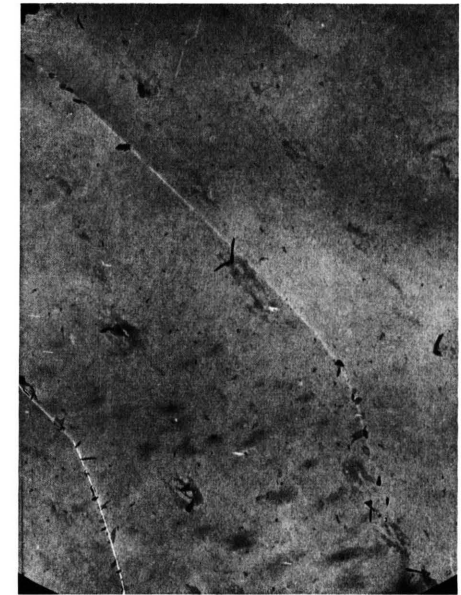
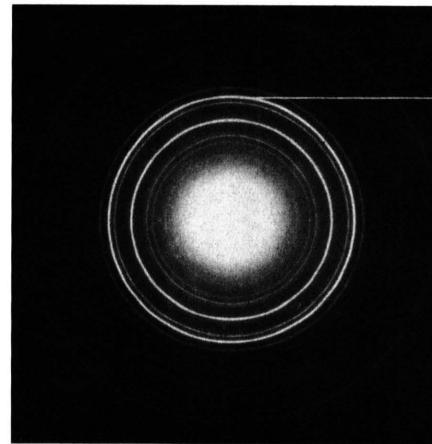
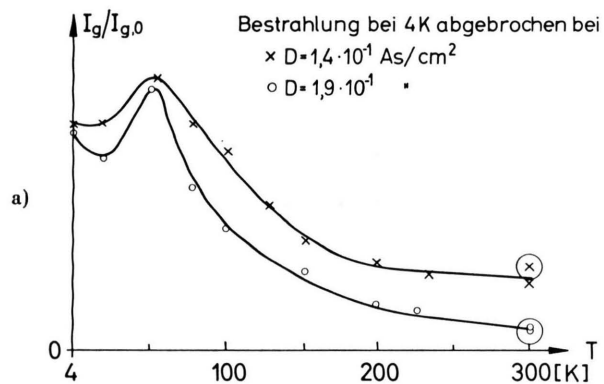


Abb. 8 b. →  
Dosis:  
 $1,7 \cdot 10^{-1} \text{ As/cm}^2$ ;  
*links:* nach  
Bestrahlung  
bei 4 K;  
*rechts:* nach  
Erwärmung  
auf 300 K.

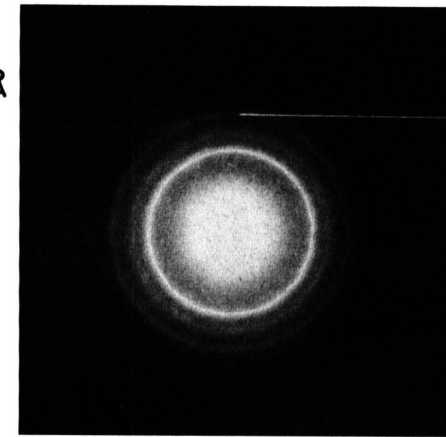


5  $\mu$

Abb. 8. Latente Strahlenschädigung von Naphthacen bei 4 K, 100 keV-Elektronen (elektronenmikroskopische Abbildung).



b)



c)

Abb. 9. a) Naphthacen: Glow-Kurven; Schichtdicke  $d_s = 1000 \text{ Å}$ , polykristallin. Gemessener Reflex: Netzebenenabstand  $d = 3,23 \text{ Å}$ . Die Darstellung zeigt den Verlauf der Reflexintensität bei Erwärmung des Präparates von 4 K auf 300 K. Die Bestrahlung bei 4 K wurde bei den angegebenen Dosiswerten abgebrochen. Die mit Kreisen markierten Meßwerte geben die Reflexintensitäten bei alleiniger Bestrahlung bei 300 K bis zu den betreffenden Dosiswerten an. b) Beugungsdiagramm von Naphthacen nach Beendigung der Bestrahlung bei 4 K mit  $D = 1,9 \cdot 10^{-1} \text{ As/cm}^2$  (Beginn der entspr. Glow-Kurve). c) Beugungsdiagramm der gleichen Schicht wie b) nach Erwärmung auf 300 K ohne weitere Bestrahlung (Ende der Glow-Kurve). — Die Zeit für die Erwärmung 4—300 K betrug ca. 30 min. Es wurde in Abständen von jeweils 30 K kurzzeitig die Reflexintensität gemessen; die hierdurch eingestrahelte Zusatzdosis betrug weniger als 1% der ursprünglich eingestrahelten Dosis,

lung bei 4 K nur scheinbar mit einer Bestrahlung bei 300 K in ihrer Wirkung identisch. Abbildung 8 zeigt links eine Naphthacenschicht vor Beginn der Bestrahlung bei 4 K, daneben dieselbe Schicht – ebenfalls bei 4 K – nach Bestrahlung mit einer Dosis unterhalb der Latenzdosis. Die Dosis ist dabei so hoch gewählt, daß bei 300 K die Extinktionslinien vollkommen verschwunden wären. Wird die so behandelte Schicht auf 300 K erwärmt, so sind die Extinktionslinien ebenfalls verschwunden (Abb. 8, rechts). Die Schicht verhält sich nach Erwärmung so, als wenn die Bestrahlung gleich bei 300 K vorgenommen worden wäre.

Ebenso verhalten sich auch die Reflexintensitäten. Nach Bestrahlung bei 4 K mit einer geringeren Dosis als der Latenzdosis nehmen sie bei Erwärmung auf etwa denselben Betrag ab, der bei einer Bestrahlung bei 300 K für diese Dosis erwartet wird (siehe „Glow-Kurven“, Abb. 9). Der hierbei zunächst vorhandene Intensitätsanstieg während der Erwärmung deutet auf eine vorübergehende Reorientierung der entstandenen Molekülbruchstücke hin.

### Deutung des Temperaturverhaltens

Aus den Ergebnissen der vorigen Abschnitte folgt, daß die gesamte Strahlenschädigung fester organischer Substanzen in zwei Stufen unterteilt werden kann. Die primären Schäden beruhen auf Ionisation mit nachfolgender Dissoziation eines Moleküls. Eine ebenfalls mögliche Dissoziation durch Energieübertragung infolge elastischer Stoßprozesse<sup>37</sup> kann vernachlässigt werden, denn bei der verwendeten Elektronenenergie (100 keV) ist selbst für den leichtesten Stoßpartner (H-Atom) der elastische Wirkungsquerschnitt für die Übertragung der Dissoziationsenergie von ca. 4 eV nur

$$\sigma_{\text{elast.}} \Delta E > 4 \text{ eV} = 8 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2, \quad (14)$$

während der zur Dissoziation führende Ionisationsquerschnitt [Gl. (4)]

$$\sigma_{\text{ion}} = 1,85 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \quad (15)$$

ist. MAKIN<sup>38</sup> gibt für die Erzeugung von Fehlstellen in Kristallen einen Wirkungsquerschnitt an, der ebenfalls in der Größenordnung von (14) liegt, so daß elastische Stoßprozesse bei der verwendeten Elektronenenergie von 100 keV offensichtlich nicht berücksichtigt werden müssen.

Außer den primären Schäden, die die Zerstörung eines Moleküls zur Folge haben, ergeben sich bei

festen Stoffen sekundäre Strahlenschäden dadurch, daß die entstehenden Molekülbruchstücke sich umlagern oder sogar den Kristall verlassen. Die Messungen ergaben, daß nur diese sekundären Strahlenschäden wesentlich von der Temperatur abhängen; denn sonst müßte sich bei den Erwärmungsexperimenten (Abb. 8 und 9) ein merklicher Unterschied zwischen einer Bestrahlung bei 300 K und einer Bestrahlung bei 4 K mit nachfolgender Erwärmung auf 300 K ergeben. Mit der vorhandenen Meßgenauigkeit kann jedoch abgeschätzt werden, daß der Schädigungsquerschnitt für die primäre Schädigung sich zwischen 300 K und 4 K um weniger als 10% ändert.

Damit ergibt sich folgende mögliche Deutung der in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Beugungsintensitäten (Abb. 6 und 7): Bei 300 K verlassen die entstehenden Molekülbruchstücke offenbar den Kristall in einer Zeit, die klein gegen die Meßzeit ist, da die Dosiseffektkurven ohne zusätzliche Annahmen durch die Schädigung einzelner Moleküle erklärt werden können. Bei 4 K dagegen waren die Molekülbruchstücke am Entstehungsort festgefroren, so daß die beugenden Netzebenen des Kristalls nicht wesentlich gestört werden; denn die Reflexintensität bei tiefen Temperaturen bleibt zunächst konstant. Erst nach Erreichen der Latenzdosis werden die Spannungen im Kristall durch die vielen entstandenen Fremdbausteine so groß, daß der Kristall zerfällt und damit die gemessene Reflexintensität abnimmt.

Die Strahlenschädigung einfacher organischer Kristalle (Paraffin und Naphthacen) durch Elektronenbestrahlung (100 keV) zeigt also einen deutlichen Temperatureinfluß. Bei Abkühlung auf 4 K können gegenüber einer Bestrahlung bei 300 K bis zu fünfmal höhere Elektronendosen angewandt werden, bevor die Beugungsintensitäten oder die elektronenoptische Abbildung sich merklich ändert. Dieser Temperatureffekt beruht auf einer starken Temperaturabhängigkeit der sekundären Strahlenschädigung (Diffusion von Molekülbruchstücken im Kristall), während die primäre Schädigung (Ionisation mit nachfolgender Dissoziation eines Moleküls) unverändert weiterläuft. Für elektronenoptische Beobachtung ist jedoch gerade die Unterdrückung dieser sekundären Schäden wesentlich, so daß eine Untersuchung empfindlicher Präparate bei tiefen Temperaturen vorteilhaft sein kann.

Herrn Professor Dr. H. BOERSCH danke ich für die Anregung zu diesen Messungen und für die Ermöglichung der Untersuchungen an seinem Institut sowie für viele klärende Diskussionen. Die Tieftemperatur-

messungen wurden auch durch einen entsprechenden Hinweis von Prof. Dr. L. REIMER, Münster, angeregt. — Die Arbeit wurde zu einem Teil aus ERP-Mitteln unterstützt.

- <sup>1</sup> K. LITTLE, Proc. 3. Int. Conf. EM London 1954, p. 165.
- <sup>2</sup> H. ORTH u. E. W. FISCHER, Makromol. Chemie **88**, 188 [1965].
- <sup>3</sup> H. KÖNIG, Naturwiss. **35**, 261 [1948].
- <sup>4</sup> A. BROCKES, Z. Phys. **149**, 353 [1957].
- <sup>5</sup> A. BROCKES, M. KNOCH u. H. KÖNIG, Z. Wiss. Mikr. **62**, 450 [1955].
- <sup>6</sup> L. REIMER, Z. Naturforsch. **15a**, 405 [1960].
- <sup>7</sup> L. REIMER, Proc. Eur. Conf. EM, Delft, Vol. **II**, 668 [1960].
- <sup>8</sup> G. DUPOUY, Adv. Optical and Electron Micr. **2**, 167 [1968].
- <sup>9</sup> V. E. COSSLETT, Physics Today **21** (No. 7), 23 [1968].
- <sup>10</sup> G. DUPOUY, F. PERRIER u. L. DURRIEU, C. R. Acad. Sci. Paris **251**, 2836 [1960].
- <sup>11</sup> K. KOBAYASHI u. K. SAKAOKU, in: Quantitative Electron Microscopy, ed. by. Bahr & Zeitler, Williams & Wilkins, Baltimore 1965.
- <sup>12</sup> R. M. GLAESER, T. F. BUDINGER, P. M. AEBERSOLD u. G. THOMAS, VII. Int. Conf. Electron Microscopy, Grenoble 1970, Vol. I, p. 463.
- <sup>13</sup> P. B. HIRSCH, J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-II, 143 [1962].
- <sup>14</sup> G. DUPOUY, F. PERRIER, R. UYEDA, R. AYROLES u. A. MAZEL, J. de Microscopie **4**, 429 [1965].
- <sup>15</sup> H. HASHIMOTO, J. Appl. Phys. **35**, 277 [1964].
- <sup>16</sup> G. SIEGEL, VII. Int. Conf. Electron Microscopy, Grenoble 1970, Vol. II, p. 221.
- <sup>17</sup> L. REIMER, Elektronenmikroskop. Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer-Verlag, Berlin 1967, p. 160.
- <sup>18</sup> L. REIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 566 [1959].
- <sup>19</sup> H. BOERSCH, Ann. Phys. **26**, 631 [1936]; **27**, 75 [1936].
- <sup>20</sup> H. BOERSCH, Z. Phys. **130**, 513, 517 [1951].
- <sup>21</sup> H. BOERSCH, O. BOSTANJOGLO u. B. LISCHKE, Optik **24**, 460 [1966/67].
- <sup>22</sup> D. E. LEA, Actions of Radiations on Living Cells, MacMillan, New York 1947.
- <sup>23</sup> N. W. TIMOFEEFF-RESSOVSKY u. K. G. ZIMMER, Das Trefferprinzip in der Biologie, Hirzel, Leipzig 1947.
- <sup>24</sup> K. G. ZIMMER, Studies on Quantitative Radiation Biology, Oliver & Boyd, London 1961.
- <sup>25</sup> S. RUPERT u. W. HARM, in: Adv. in Rad. Biology, Vol. 2, p. 6, Academic Press, New York 1966.
- <sup>26</sup> F. W. LAMPE, J. L. FRANKLIN u. F. H. FIELD, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6129 [1957].
- <sup>27</sup> B. L. SCHRAM, M. J. V. D. WIEL, F. J. DE HEER u. H. R. MOUSTAFA, J. Chem. Phys. **44**, 49 [1966].
- <sup>28</sup> A. G. HARRISON, E. G. JONES, S. K. GUPTA u. G. P. NAGY, Canad. J. Chem. **44**, 1967 [1966].
- <sup>29</sup> H. BETHE, Ann. Phys. **5**, 325 [1930].
- <sup>30</sup> N. F. MOTT u. H. S. W. MASSEY, The Theory of Atomic Collisions, 2. Ed., Oxford at the Clarendon Press 1949.
- <sup>31</sup> J. W. OTVOS u. D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 546 [1956].
- <sup>32</sup> F. HUTCHINSON, in: Cellular Rad. Biology, Williams & Wilkins Comp., Baltimore 1965, p. 87.
- <sup>33</sup> In der Literaturstelle <sup>32</sup> wird zunächst die Schädigungskonstante  $\mu$  angegeben:  

$$\mu = 1,39 \cdot 10^{-12} \cdot \text{Mrad}^{-1} \quad (8 \text{ a})$$
 Benutzt man die für 100 keV-Elektronen in organischem Material gültige Beziehung <sup>34</sup>  

$$1 \text{ As/cm}^2 \triangleq 5 \cdot 10^{11} \text{ rad} \quad (8 \text{ b})$$
 so folgt zusammen mit (3) das Ergebnis (8).
- <sup>34</sup> L. REIMER, Elektronenmikroskop. Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer-Verlag, Berlin 1967, p. 231.
- <sup>35</sup> L. REIMER, Elektronenmikroskop. Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer-Verlag, Berlin 1967, p. 235.
- <sup>36</sup> Die Dosis für die Aufnahme eines Beugungsbildes beträgt ca.  $1 \cdot 10^{-6} \text{ As/cm}^2$  und ist daher gegenüber der einstrahlten Gesamtdosis vernachlässigbar gering.
- <sup>37</sup> H. BOERSCH, Proc. NBS Semicentennial Symp. on Electron Physics, Nov. 5–7, 1951, issued March 1954.
- <sup>38</sup> M. J. MAKIN, VII. Int. Conf. Electr. Microscopy, Grenoble 1970, Vol. II, p. 213.