Strahlenschäden in Plastik-Szintillatoren nach γ- und Neutronen-Bestrahlung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Bernd Bodmann
aus Geesthacht

Hamburg
2002

Gutachter der Dissertation	Prof. Dr. K. Wick Prof. Dr. W.Scobel
Gutachter der Disputation	Prof. Dr. K. Wick Prof. Dr. U. Strohbusch
Datum der Disputation	16.01.2003
Vorsitzender des Prüfungsausschusses	Dr. E. Fretwurst
Vorsitzender des Promotionsausschusses	Prof. Dr. G. Huber
Dekan des Fachbereichs Physik	Prof. Dr. F. W. Büßer

Abstract

The aim of this work is to study the formation of optical absorption centres in plastic scintillators and light guides after γ and neutron irradiation. We call the formation of absorption centers radiation damage. Often used basic materials for plastic scintillators and light guides are the Polymers Polystyrene (PS) and PolyMethylMethAcrylate (PMMA) which are used in detectors in High Energy Physics (HEP) up to date.
At accelerators like HERA at DESY high energetic electrons with 30 GeV hit protons with 920 GeV. The deep inelastic scattering of these particles caused electromagnetic and hadronic showers, which are responsible for the high radiation stress of the detector components. In future accelerators the part of fast neutrons of the radiation stress will be increased very much because of the interaction of the hadronic showers with the detector materials. So we took our special interest to the neutron induced radiation damages in Polystyrene and PMMA. These irradiation damages in PS and PMMA were examined by UV-VIS Spectroscopy and Elektron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy.
γ and neutron irradiation caused the formation of radicals. Some of these radicals absorb the light in the UV-VIS spectrum. The interaction of these radicals with each other and with oxygen are the reasons for the degradation of the radicals and the formation of permanent optical absorption centres. In this work it is also shown, which radicals form the non permanent optical absorption centers.
Present studies of the radiation hardness were performed with a ^{60}Co source with a dose rate up to a few kGy/h. These high dose rates are responsible for the complete degradation of the dissolved oxygen in the materials during the process of irradiation. As we will see, the presence of oxygen and the resulting formation of peroxy radicals on the one hand, as well as the Linear Energy Transfer (LET), compared by γ and neutron irradiations on the other hand, have important influence to the value and nature of the radiation damage.
In PMMA the high LET of neutron irradiation causes increased concentrations of radicals. In PS the high LET of the neutrons is responsible for the increasement of the permanent damage by a factor up to ten concerning γ-irradiations. At low dose rate and the resulting influence of the peroxides, the permanent damage is also increased by a factor up to seven. The reasons for the increasing permanent radiation damage are chemical reactions between the radicals and chemical reactions of the peroxides.
These studies take more realistic irradiation conditions into account. They show, that the LET and the dose rate are important parameters for the estimation of radiation damages in plastic scintillators and their basic materials Polystyrene and PMMA. These parameters also allow a better estimation of the light yield of irradiated scintillators SCSN38 and SCSN81 T2 (Kuraray).

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Ursachen und die Entwicklung von optischen Absorptionszentren, die wir Strahlenschaden nennen, in Plastik-Szintillatoren und Lichtleitern für die Hochenergiephysik (HEP) untersucht. Als Basismaterial für die Plastik-Szintillatoren dienen vorwiegend die Polymere Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Aufgrund der weiten Verbreitung sind PS und PMMA bis heute von großen Bedeutung für den Detektorbau in der HEP.
In Beschleunigern wie HERA am DESY werden hochenergetische Elektronen (Positronen) mit einer Energie von 30 GeV auf Protonen mit 920 GeV geschossen. Durch tief inelastische Streuung der Elektronen an den Protonen entstehen elektromagnetische und hadronische Schauer, die zu einer hohen Strahlenbelastung der Detektorkomponenten durch γ- und Neutronen-Strahlung führen. Bei zukünftigen Beschleunigern wird der Anteil der schnellen Neutronen deutlicht erhöht sein. Aus diesem Grund widmet sich diese Arbeit insbesondere den durch schnelle Neutronen induzierten Strahlenschäden. Diese Strahlenschäden in PS und PMMA wurden mit Hilfe optischer Transmissions-Spektroskopie und der Elektron-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) untersucht.
Durch die ionisierende γ- und Neutronen-Strahlung werden optische Absorptionszentren in den Materialien gebildet. Diese Absorptionszentren sind zunächst radikalischer Natur. Durch Umsetzung der Radikale untereinander und mit Hilfe von Sauerstoff werden die durch Strahlung gebildeten veränderlichen Absorptionszentren abgebaut und neue permanente, nichtradikalische Absorptionszentren gebildet. Es wird aufgezeigt, in welchem Wellenlängenbereich die Radikale optisch absorbieren.
Bisherige Untersuchungen der „Strahlenhärte" gehen von Bestrahlungen mit einer ^{60}Co-Quelle aus, die γ-Strahlung einer Energie von 1,3 MeV emittiert. Meist werden Bestrahlungsquellen mit einer Dosisleistung von einigen 100 Gy/h bis zu einigen kGy/h eingesetzt. Diese Dosisleistungen führen noch während der Bestrahlung zu einem vollkommenen Abbau des gelösten Sauerstoffs in den untersuchten Materialien.
Die vorliegende Arbeit zeigt, dass sowohl die Anwesenheit von Sauerstoff bei Bestrahlung und die dadurch gebildeten Peroxide, als auch der Lineare Energie Transfer (LET) der Strahlung, untersucht am Vergleich zwischen γ- und Neutronen-Strahlung, ganz erheblichen Einfluss auf den gebildeten Strahlenschaden in PS und PMMA haben.
In PMMA führt der hohe LET von Neutronen zu einem wesentlich erhöhten veränderlichen Strahlenschaden. Im Polystyrol ist durch den hohen LET der Neutronen mit einer Erhöhung des permanenten Schadens zu rechnen, der bis zu einem Faktor 10 über den Schäden nach bisherigen Untersuchungsmethoden liegt. Ursache dafür sind Reaktionsmechanismen der gebildeten Radikale, die unter den neuen Bestrahlungsbedingungen einen höheren Stellenwert einnehmen und deren Untersuchung unerlässlich für den Bau neuer Detektorkomponenten auf der Basis dieser Kunststoffe ist. Insbesondere liefern sie Erkenntnisse über die Szintillationslichtausbeute der Materialien SCSN38 und SCSN81 T2 (Kuraray).

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des ZEUS-Experiments am Proton-Elektron-Collider HERA des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) in Hamburg erstellt.
Ziel dieser Arbeit sind Untersuchungen der Strahlenresistenz von Plastik-Szintillatoren und Lichtleitern, wie sie im *ZEUS*-Detektor und anderen Hochenergie-Detektoren Verwendung finden und finden sollen. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Untersuchung der zu diesen Lichtleitern und Szintillatoren gehörenden Basismaterialien gelegt. Dies ist zum einen das Polymethylmethacrylat (PMMA) und zum anderen das Polystyrol (PS).
Der Ausgangspunkt für diese Arbeit ist die Untersuchung der Eignung dieser Materialien für zukünftige Detektoren, bei denen die Belastung der Detektormaterialien durch ionisierende Strahlung bei weitem höher sein wird, als es momentan am ZEUS-Experiment und vergleichbaren Detektoren der Fall ist.
Die gesteigerte Energie zukünftiger Beschleuniger zieht nicht nur einen in der Dosis erhöhten Strahlungsuntergrund nach sich. Zu erwarten ist insbesondere ein Anstieg der Anzahl schneller Neutronen. Der Einfluss der Neutronenstrahlung auf Plastik-Szintillatoren im Vergleich zur γ-Strahlung soll in dieser Arbeit näher untersucht werden. Dem veränderten Strahlungsuntergrund in zukünftigen Detektoren soll damit Rechnung getragen werden.
Voraussetzung für die Untersuchungen ist ein Verständnis für die Veränderungen in den Materialien nach Bestrahlung, die wir „Strahlenschaden" nennen. Wir messen den Strahlenschaden als Änderung des Transmissionsvermögens der optischen Komponenten. Die Ursache des Strahlenschadens liegt in optischen Absorptions-Zentren begründet. Diese Absorptions-Zentren werden als Folge der ionisierenden Strahlung gebildet und haben zunächst radikalischen Charakter. Der Nachweis dieser Radikale erfolgt mit Hilfe der ESR-Spektroskopie. Ziel dieser Arbeit ist es, die Radikale und die damit verbundenen Absorptions-Zentren, die bei Raumtemperatur für mehrere Stunden oder länger in den Materialien PMMA und PS vorhanden sind, aufzuzeigen sowie die zeitliche Entwicklung der Radikal-Konzentrationen und der damit verbundenen optischen Absorptionen zu untersuchen. Die Entwicklung des optischen Schadens endet in der Bildung eines permanenten optischen Schadens. Dieser Schaden beruht nicht

auf radikalischen Absorptionszentren, ist aber, wie sich zeigen wird, ein Produkt der radikalischen Absorptionszentren und somit von der Bestrahlungsdosis und der Bestrahlungsart (n oder γ) abhängig.
Starke Änderungen oder zeitlich sehr schnell auftretende Änderungen im optischen Verhalten von Detektorkomponenten können zu Fehlinterpretationen der gemessenen Signale führen, die im ungünstigen Fall keine sinnvolle physikalische Analyse der gemessenen Daten mehr zulassen.
In dieser Arbeit sollen die in den Materialien Polystyrol und PMMA auftretenden Strahlenschäden dargestellt und die Abhängigkeit des Strahlenschadens bei unterschiedlichem Linearem Energie-Transfer (LET) zwischen Neutronen und γ-Strahlung erläutert werden. Dabei stellt sich heraus, dass die Mechanismen der Schadensbildung in Polystyrol und PMMA sehr ähnlich sind. Diese Mechanismen haben allerdings unterschiedlichen Einfluss auf den permanenten Strahlenschaden. Die Unterschiede werden bedingt durch die Neigung zur Vernetzung bei Polystyrol, die Neigung zu Hauptkettenbrüchen beim PMMA und durch die unterschiedliche Migrationsgeschwindigkeit der durch Strahlung gebildeten Radikale sowie durch die unterschiedlichen Sauerstoff-Diffusionsgeschwindigkeiten in Polystyrol und PMMA.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung von Polymeren, die ihren Einsatz in Detektoren der Hochenergiephysik finden. Die beiden hier untersuchten Materialien Polystyrol und Polymethylmethacrylat (PMMA) sind eigentlich „alte Bekannte". Die beiden Materialien werden seit langem im Detektorbau der Hochenergiephysik (HEP) verwendet. Das PMMA aufgrund seiner guten lichtleitenden Eigenschaften und das Polystyrol aufgrund seine Strahlenhärte als Basismaterial für Szintillatoren.
Überall dort, wo Informationen über Licht transportiert werden, kommen diese beiden Materialien zum Einsatz. Bei den Informationen handelt es sich z. B. um die Energie, die gestreute Teilchen im Kalorimeterteil von Detektoren in der HEP deponieren. Die Energie dieser ionisierenden Teilchen, oder auch die Anzahl von Teilchen, wird gemessen mit Hilfe von szintillierenden Materialien, wie SCSN38 der Firma Kuraray, die auf Polystyrol basieren.
Das Licht wird mit Hilfe von Photomultipliern ausgelesen. Die Menge des entstehenden Szintillationslichtes ist proportional zur Energie, welche die Teilchen bzw. die Strahlung in den Szintillatoren über Wechselwirkungen mit Materie verloren haben (s. Kap. 2.2.1 (γ-Strahlung) und 2.2.2 (n-Strahlung)). Durch die Wechselwirkung der n- und γ-Strahlung mit den Detektor-Komponenten werden diese ionisiert und damit chemisch verändert. Die chemische Veränderung hat Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Detektor-Materialien, wie z. B. ihre Transparenz gegenüber Licht. Die Änderung der optischen Eigenschaften nennen wir Strahlenschaden. Die Änderungen der mechanischen Eigenschaften spielen auch bei zukünftigen Detektoren und den dort zu erwartenden Dosen keine Rolle.
Nach den bisherigen Beobachtungen kann man den von uns untersuchten Strahlenschaden in zwei Klassen aufteilen. Durch Bestrahlung mit ionisierenden Teilchen kommt es in Polymeren zur Bildung von Radikalen. Diese Radikale sind im allgemeinen optisch aktiv in dem Sinne, dass sie Licht bzw. UV-Licht bestimmter Wellenlängen absorbieren und damit das optische Verhalten der Szintillatoren und Lichtleiter verändern. Nun sind Radikale sehr reaktiv. Sie verursachen weitere chemische Reaktionen mit den Polymeren und mit dem in den Polymeren gelösten Sauerstoff. Dies führt zu einem Abbau der Radikale und zu einem Aufbau weitere chemischer Produkte, die unter Umständen das Licht in den Szintillatoren und Lichtleitern beeinflussen. Daher wird bei der Art

des Strahlenschadens unterschieden zwischen:

- einem Anteil, der durch die Wechselwirkung der gebildeten Radikale mit Sauerstoff und der Radikale untereinander nach einer bestimmten Zeit nicht mehr vorhanden ist. Man nennt das den veränderlichen Strahlenschaden. Sind die Radikale im Material nicht mehr vorhanden, so ist dieser Strahlenschaden „ausgeheilt", unabhängig davon, auf welchem Weg die Ausheilung stattgefunden hat.

- einem Anteil, der Permanentschaden oder Endschaden genannt wird, nicht ausheilt und chemisch stabil ist. Man erwartet, dass dieser Schaden zumindest für kleine Dosen bis zu eingen hundert Gy proportional zur Dosis wächst.

Allgemein gebräuchlich für die Untersuchung von Strahlenschäden durch γ-Strahlung ist die Bestrahlung der Materialien an einer ^{60}Co-Bestrahlungseinrichtung. Die Energie dieser Strahlung beträgt 1,173 MeV und 1,333 MeV. Sie steht stellvertretend für die ionisierende Wirkung der Synchrotron-Strahlung. Wie aus Abb. 2.1 hervorgeht, überwiegt für die Wechselwirkung von γ-Strahlung mit Materie für γ-Energien bis 70 MeV der Compton-Effekt bei Materialien, die aus Atomen mit geringer Kernladungszahl bestehen wie Wasserstoff, Kohlenstoff oder Sauerstoff. Damit sind unabhängig von der Energie bei γ-Strahlung die gleichen physikalischen Prozesse für die Bildung eines Strahlenschadens verantwortlich. Der Strahlenschaden hängt somit im Wesentlichen von der Dosis ab.
In den heutigen Detektoren der HEP, wie z.B. beim ZEUS-Detektor des Ring-Beschleunigers HERA, spielen die Strahlenschäden durch Neutronen eine untergeordnete Rolle. Hier werden die Strahlenschäden im Wesentlichen durch Synchrotron-Strahlung verursacht.
Zukünftige Hadronen-Beschleuniger werden aber einen weit größeren Anteil schneller Neutronen durch Wechselwirkung mit Restgas produzieren, als es an den Detektoren des HERA-Speicherrings bei DESY der Fall ist. Erwartet werden bis zu $10^{15}\frac{n}{cm^2}$ pro Jahr am zukünftigen Large Hadron Collider (LHC) des CERN. Die mittlere Energie pro Neutron beträgt etwa 1 MeV [1].
Um dem hohen Strahlungsuntergrund aus Neutronen Rechnung zu tragen, sind neue Untersuchungen notwendig, die die Wirkung der Neutronen auf die Lichtleiter und Szintillatoren genauer bestimmen. Außerdem erwarten wir neue Erkenntnisse über das Ausheilen des veränderlichen Schadens durch den Einsatz der ESR-Spektroskopie. Dieses Verfahren ist besonders für den Nachweis und die Bestimmung von Radikalen geeignet. Durch die Tatsache, dass die γ-Quanten von etwa 1-2 MeV ihre Energie durch Compton-Elektronen verlieren und Neutronen über Stoßprozesse mit Protonen, ist der Lineare Energie Transfer (LET; s. Kap. 2.2.3) bei Neutronen um einen Faktor 15-50 (energieabhängig) höher [Pet88]. Diese unterschiedliche Energieverteilung auf kleinstem Raum zwischen γ- und n-Bestrahlung kann zu unterschiedlichen chemischen Reaktionsmöglichkeiten führen und damit zu qualitativ und quantitativ unterschiedlichen Strahlenschäden.

[1] Diese Daten beruhen auf einer Abschätzung für den „OPAL"-Detektor

2.1 Strahlung und Materie

Unter ionisierender Strahlung versteht man Teilchenstrahlung oder elektromagnetische Strahlung, die in der Lage ist, Atome und Moleküle zu ionisieren, dadurch deren chemische Bindungen aufzubrechen und so die bestrahlten Materialien zu zersetzen. Nach Bestrahlung von Materie mit γ- oder Neutronen-Strahlung bleiben Ionen und Radikale zurück, die die physikalischen Eigeschaften der Materialien, wie z.B. die optische Transparenz oder die Festigkeit, verändern können.
Grundsätzlich kann man zwischen *direkt* und *indirekt* ionisierender Strahlung unterscheiden. Unter direkt ionisierender Strahlung fasst man die Strahlung von geladenen Teilchen zusammen, da sie durch die Coulomb-Wechselwirkung direkt in der Lage sind, die Materie zu ionisieren.
Indirekt ionisierende Teilchen sind neutral. Sie müssen erst über elastische Stöße kinetische Energie auf geladene Teilchen übertragen, welche dann in der Lage sind, die sie umgebende Materie direkt zu ionisieren.

2.2 KERMA und Dosis

KERMA (Kinetic Energy Released in Materia) bezeichnet eine Energiemenge ΔE, die durch indirekt ionisierende Strahlung in Materie der Masse Δm deponiert wird. Die in ein Massenelement Δm übertragene Energie ΔE ermittelt sich aus der in das Massenelement einfließenden Strahlungsenergie R_{in} und der aus dem Massenelement durch Strahlung austretenden Energie R_{out}[2]. Die Energie, die Sekundärteilchen auf direkte und indirekte Weise in das Massenelement hinein und aus dem Massenelement heraus transportiert wird, sei hier durch ΣQ zusammengefasst. Nach Bragg-Gray-Bedingung [Pet88] gilt Folgendes für die Energie der Sekundärteilchen in einem Massenelement und die absorbierte Strahlungsenergie $E_{Str.}$ in diesem Massenelement:

$$-E_{Str.} + \Sigma Q = 0 \tag{2.1}$$

Zu den Sekundärteilchen zählen sowohl die geladenen Teilchen, auf die primär von der Strahlung Energie übertragen wird, als auch die δ-Teilchen, die ihre Bewegungsenergie durch die Sekundärteilchen erhalten und die produzierte Bremsstrahlung [Att86].
Die Kerma K ist definiert als

$$K = \frac{\Delta E_{tr}}{\Delta m} \tag{2.2}$$

[2] In diese Betrachtung fließt nicht die durch Bremsstrahlung geladener Teichen austretende Energie mit ein [Pet88].

Wenn in einem Volumen ΔV der Masse Δm die gleiche Energie durch bewegte Ladungsträger hineingebracht, wie durch Elektronen-Bewegungsenergie aus diesem Volumenelement herausgetragen wird, so spricht man von Sekundärelektronen-Gleichgewicht und die Dosis ist allein durch die absorbierte γ-Energie bestimmt. Die absorbierte Strahlungsenergie wird als Energiedosis bezeichnet. In dieser Arbeit ist mit dem Begriff **Dosis** die Energiedosis gemeint.

$$D = \frac{\Delta E_{rad}}{\Delta m} \tag{2.3}$$

Ist in einem Volumenelement ΔV Sekundärelektronen-Gleichgewicht vorhanden, so ist die Kerma gleich der Energiedosis. Das Sekundärelektronen-Gleichgewicht ist abhängig von der Dichte der Materie ρ, der Strahlungsenergie und der Eindringtiefe der Strahlung in die Materie (s. Abb. 2.6). Will man die Dosis genauer als auf 5% Abweichung bestimmen, so ist die Fläche der bestrahlten Probe zu berücksichtigen. Dies ist für die Untersuchungen dieser Arbeit nicht geschehen, da die Bestrahlungsfelder (s. Kap. 3.1) nicht genau genug bekannt waren. Ist das Sekundärelektronen-Gleichgewicht nicht gegeben, so ist eine Dosisbestimmung aufwändig und ungenau. Bei Bestrahlungsexperimenten ist darauf zu achten, dass in dem zu untersuchenden Volumen Sekundärelektonen-Gleichgewicht nach Bragg-Gray-Bedingung herrscht.

2.2.1 Wechselwirkung von γ-Strahlung mit Materie

Es lassen sich folgende Prozesse unterscheiden, die bei der Bestrahlung der Materie mit γ-Strahlung in Erscheinung treten:

- Thomson-Streuung
  Hierbei handelt es sich um eine elastische Streuung der Photonen an einem Hüllenelektron. Bei diesem Prozess wird das Photon von der Elektronenhülle eines Atoms absorbiert. Man spricht nun von einem angeregten Atom. Die Anregungsenergie wird in Form eines γ-Quants wieder emittiert. Es erfolgt keine Änderung der Photonenenergie, sondern lediglich eine Richtungsänderung.

- Photoeffekt
  Vom Photoeffekt spricht man, wenn ein einfallendes Photon unter Emission eines Elektrons absorbiert wird. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons und dessen vorherige Bindungsenergie im Atom entsprechen der Energie des eingestrahlten Photons. Der schwerere Atomkern nimmt dabei einen Restimpuls auf.

- Compton-Effekt
  Wird das einfallende γ-Quant am quasi-freien Hüllenelektron gestreut ohne absorbiert zu werden, so dass dieses Elektron aus der Hülle emittiert wird, spricht man vom Compton-Effekt. Der Atomkern ist hier nicht an der Reaktion beteiligt.

Durch die Impulserhaltung ergibt sich eine Wellenlängenänderung der reflektierten Strahlung.

- Paarbildungseffekt
  Ist die Energie des einfallenden Photons größer oder gleich $2 \cdot m_e$ (1,022 MeV), so kann ein Elektron-Positron-Paar erzeugt werden. Das Elektron wird in der Materie abgebremst und ionisiert diese. Das Positron „zerstrahlt" mit einem Elektron, wobei beide Teilchen vernichtet werden und Energie in Form von zwei γ-Quanten abgegeben wird.

- Kern-Photoeffekt
  Wenn die Energie des einfallenden Photons größer ist als die Bindungsenergie der Nukleonen im Atomkern ($E_\gamma > 8MeV$), kann es zum Kern-Photoeffekt kommen. Dabei werden Nukleonen aus dem Kern emittiert. Der Energieverlust dieser Teilchen beim Durchqueren von Materie setzt als Sekundärprozess wieder Strahlung frei oder regt einen weiteren Atomkern an.

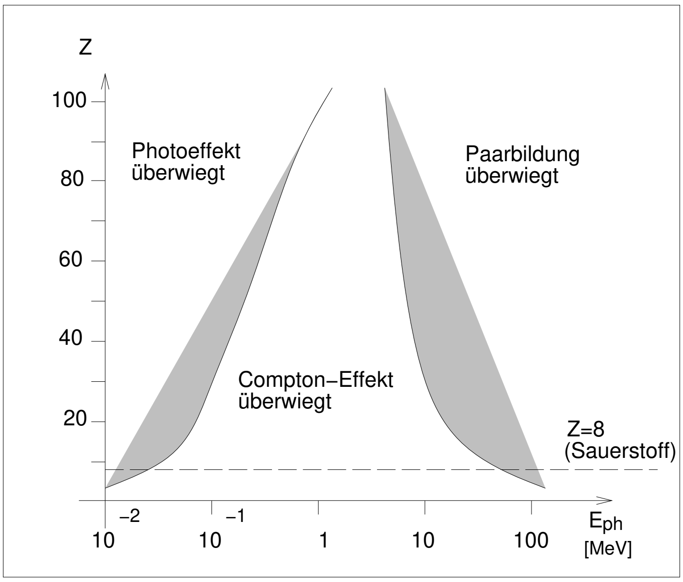


Abbildung 2.1: Wechselwirkung von γ-Strahlung mit Materie in Abhängigkeit von der Kernladungszahl Z.

Durch die oben beschriebenen Prozesse wird die durch die Materie durchtretende Strahlung geschwächt. Das bedeutet, dass sich das Strahlungsfeld in Abhängigkeit von der Eindringtiefe d der Strahlung in die Materie und dem Schwächungs-Koeffizienten μ verändert[3].

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d} \tag{2.4}$$

[3] Der Schwächungs-Koeffizient wird für die optische Absorption im folgenden von mir mit Absorptions-Koeffizient bezeichnet und die Änderung des Absorptions-Koeffizienten als Schwächungs-Koeffizient (s. Kap. 4.1)!

Als γ-Bestrahlungsquelle dienten uns ^{60}Co (s. Kap. 3.1) mit einer γ-Energie von ca. 1.3 MeV. Bei dieser Energie dominiert der Compton-Effekt (s. Abb. 2.1), so dass der lineare Schwächungs-Koeffizient μ fast ausschließlich durch den Compton-Effekt bestimmt wird. Nur bei den 100 kV Röntgenbestrahlungen spielt entscheidend auch der Photo-Effekt eine Rolle. Im allgemeinen gilt:

$$\mu = \mu_{TS} + \mu_{Ph} + \mu_{Cp} + \mu_{KP} + \mu_{Pa} \tag{2.5}$$

Für die Gleichung gelten folgende Abkürzungen:

TH	:	Thomson-Streuung
Ph	:	Photo-Effekt
Cp	:	Compton-Streuung
KP	:	Kern-Photo-Effekt
Pa	:	Paar-Erzeugung

Für die Bestimmung der absorbierten Strahlungsenergie bezogen auf ein Massenelement Δm wird mit Hilfe der Dichte des Materials ρ der Massenschwächungs-Koeffizient $\frac{\tilde{\mu}}{\rho}$ eingeführt. Der Massenschwächungs-Koeffizient lässt sich äquivalent zum Schwächungs-Koeffizienten als Summe der jeweiligen Anteile von Photo-Effekt, Compton-Streuung usw. darstellen. Das Schwächungsgesetz ergibt dann folgende Gleichung:

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\frac{\tilde{\mu}}{\rho} \cdot d} \tag{2.6}$$

Die absorbierte Strahlungsenergie wird in Bewegungsenergie von Elektronen umgewandelt, welche direkt durch Ionisation der Materie für die Bildung eines Strahlenschadens verantwortlich sind.
Betrachtet man die Kerma für nur eine Photonen-Energie der Strahlung und der Kernladungszahl Z der Materie, so ergibt sich mit dem Energie-Fluss Ψ [Att86]:

$$K = \Psi \cdot \left(\frac{\tilde{\mu}}{\rho}\right)_{E,Z} \tag{2.7}$$

Der Term $\frac{\tilde{\mu}}{\rho}$ ist definiert als Massenschwächungs-Koeffizient und ist für viele Materialien tabellarisch dokumentiert [Att86].
Für ein beliebiges Strahlungsfeld ergibt sich daraus mit der spektralen Energieverteilung Ψ:

$$K = \int_{E=0}^{E_{max}} \Psi'(E) \cdot \left(\frac{\tilde{\mu}}{\rho}\right)_{E,Z} dE \tag{2.8}$$

Die Dosis D ist von Dosisaufbau-Effekten stark von der Eindringtiefe der Strahlung in der Probe abhängig (s. 2.2.3). Aus diesem Grund wird ein Energieumwandlungs-Koeffizient η(d) eingeführt. Daraus ergibt sich:

$$D(d) = I_0 \cdot e^{-\frac{\eta(d)}{\rho} \cdot d} \tag{2.9}$$

Dieser ist bei γ-Energien über 1 MeV annähernd gleich dem Schwächungs-Koeffizienten ($\tilde{\mu} = \eta$), wenn nach der „Bragg-Gray-Bedingung" ein Gleichgewicht der Sekundärelektronen (CPE) erreicht ist. Insbesondere im Bereich von 50 keV bis 1 MeV kann sich der Schwächungs-Koeffizient μ allerdings erheblich vom Energieumwandlungs-Koeffizienten η unterscheiden (s. Abb. 2.2). Das Sekundärelektronen-Gleichgewicht ist bei ^{60}Co-Strahlung nach 3 mm Eindringtiefe der Strahlung in Wasser oder Materialien vergleichbarer Dichte wie Polystyrol oder Polymetylmethacrylat erreicht (s. Abb. 2.6). Um auch in dünnen Proben eine homogene Bestrahlung zu erzielen, ist eine Umhüllung um die zu bestrahlenden Proben in entsprechender Stärke erforderlich. Die Umhüllung besteht idealerweise aus dem gleichen Material wie die zu bestrahlenden Proben.

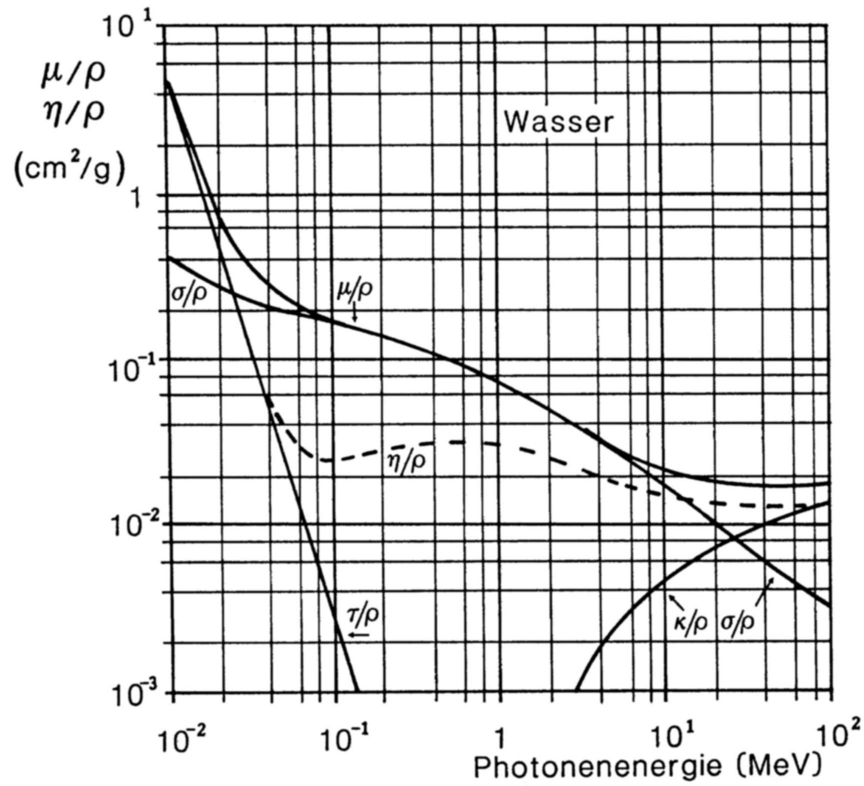


Abbildung 2.2: Massenschwächungs-Koeffizient von γ-Strahlung in Wasser [Pet88]

2.2.2 Wechselwirkung von Neutronen-Strahlung mit Materie

Bei Neutronen-Feldern wird in der Regel nicht der Energiefluss sondern der Teilchen-Fluss Φ und die Kerma-Faktoren k_f zur Berechnung der Kerma und damit zur Berechnung der Stahlendosis herangezogen (s. Abb. 2.3 und Kap. E). Daraus folgt äquivalent zur Photonen-Strahlung:

$$K = \Phi \cdot (k_f)_{E,Z} \tag{2.10}$$

oder in differentieller Form:

$$K = \int_{E=0}^{E_{max}} \Phi'(E) \cdot (k_f)_{E,Z} dE \tag{2.11}$$

Mit der Änderung der n-Energie von niedriger zu hoher Energie geht bei leichten Elementen eine Änderung des Wirkungsquerschnitts von Einfangreaktionen zu elastischen Stoßprozessen einher. Einer Berechnung der energieabhängigen Kerma-Faktoren liegt nicht nur die Bestimmung des Energieübertrags durch elastische Streuung zugrunde, sondern auch die Bestimmung des Wirkungsquerschnitts für die einzelnen Welchselwirkungen der Neutronen mit Materie [Cas80].
Der Betrag der Kerma-Faktoren für die von uns untersuchten Kunststoffe steigt mit zunehmender n-Energie, weil Einfang-Reaktionen und damit verknüpfte Kernumwandlungen immer unwahrscheinlicher werden. Dominant sind elastische Streuungen an Protonen. Diese geben nachfolgend ihre Energie über Ionisationen an die Materie ab (s. Abb. 2.5)[4].
Die Schwächung der n-Strahlung ist abhängig von der Kerma. Die wichtigste Ursache für die Energiedeposition von Neutronen beim Durchtritt durch Materie ist die elastische Streuung von Neutronen an Atomkernen. Aber auch inelastische Streuung und Einfangreaktionen spielen eine Rolle [Cas80]. Die Kerma-Faktoren errechnen sich aus:

$$k_f(E_n) = E_n \frac{\mu_{tr}}{\rho} = \sum_L N_L [\Sigma \bar{E}_{LJ}(E_n) \sigma_{LJ}(E_n)] \tag{2.12}$$

L	:	Nuklid
J	:	Kernraktion
N_L	:	Anzahl der Kerne vom Element L

$\bar{E_{LJ}}(E_n)$ ist der Energieübertrag auf geladene Teilchen mit einem Wirkungsquerschnitt σ_{LJ}.

[4]Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Neutronenflüsse Φ, die dazugehörigen Kerma-Faktoren und die daraus resultierende Kerma finden sich in Kap. E

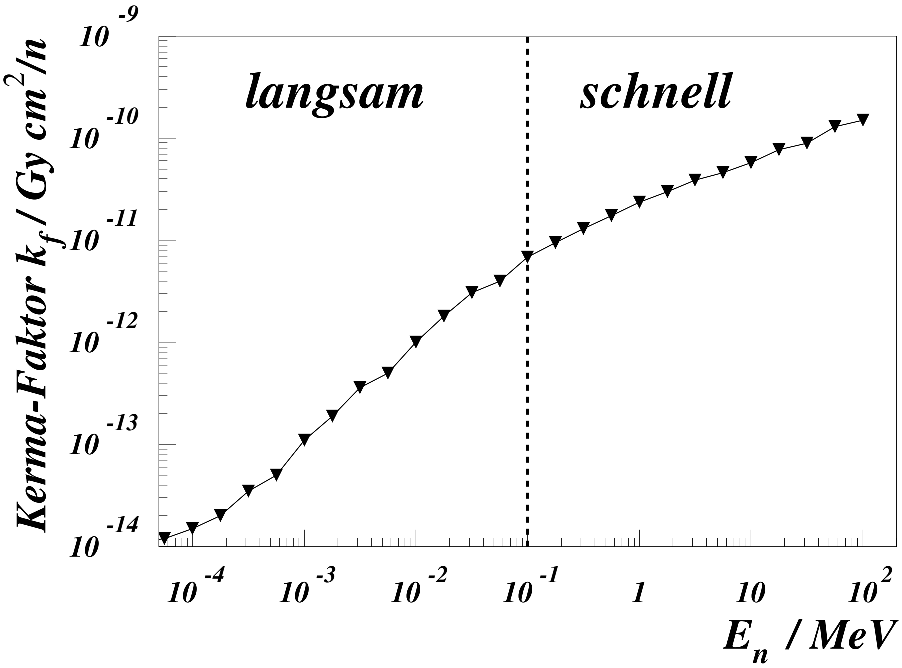


Abbildung 2.3: Neutronen-Kermafaktoren in Abhängigkeit von der Neutronen-Energie (s. [Att86]). Ab einer Energie von 100 keV steigt bei doppelt logarithmischer Skalierung der Kerma-Faktor proportional zu n-Energie.

Die Neutronen nach ihrer Energie klassifiziert. Man unterscheidet langsame Neutronen mit Energien $E_N < 100keV$ und schnelle Neutronen mit Energien $E_N > 100keV$. Insbesondere bei elastischen Streuungen tragen die Neutronen mit Energien $E < 100keV$ kaum zur KERMA bei (s. Abb. 2.3).
Vielfach werden die langsamen Neutronen noch klassifiziert in einen thermischen Bereich mit Neutronenenergien $E_N < 1eV$ und epithermischen Neutronen mit Energien $1eV < E < 100keV$. Nach dem 1/v-Gesetz [Mus88] werden Neutronen dieses Energiebereichs von Materie bedeutend weniger absorbiert, als Neutronen unterhalb von 1 eV. In dieser Arbeit werden die schnellen Neutronen mit Energien $E > 100keV$ von besonderer Bedeutung sein. Der bevorzugte Prozess von schnellen Neutronen mit der Materie der von uns untersuchten Polymere ist somit die elastische Streuung der Neutronen an den Wasserstoffkernen (s. Abb. 2.5; Kurve b). Die an die Protonen abgegebene Energie wird im weiteren Verlauf durch Coulomb-Wechselwirkung in der umliegenden Materie verteilt, wodurch es zur Bildung kurzlebiger ($10^{-8} - 10^{-3}s$) Ionen kommt. Diese kurzlebigen Übergangsprodukte sind verantwortlich für die Bildung der von uns untersuchten Radikale.
Für die Bestrahlung ausschließlich mit schnellen Neutronen wurden die Proben hinter Cd bestrahlt. In Kern-Reaktoren ist Cadmium (Cd) als Neutronenfänger weit verbreitet. Es bewirkt durch Resonanzabsorption bei der Bestrahlung eine scharfe Trennung zwischen thermischen Neutronen unter 1 eV und epithermischen Neutronen $1eV < E_n < 100keV$.

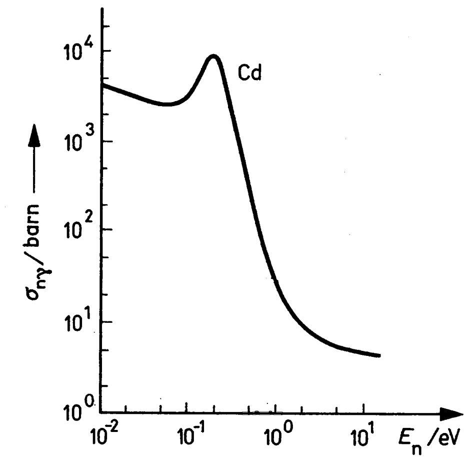


Abbildung 2.4: (n,γ)-Wirkungsquerschnitt von Cd in Abhängigkeit von der Neutronen-Energie [Mus88]

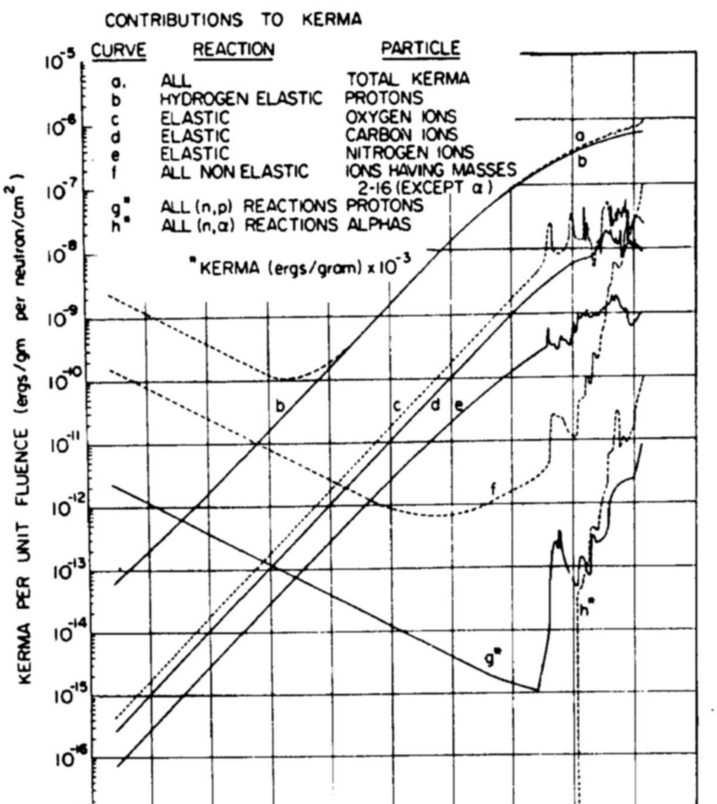


Abbildung 2.5: Neutronen-Kerma in Abhängigkeit von der Neutronen-Energie für organisches Gewebe. Dies entspricht im Falle von CPE der Dosis. Die Dosis in organischem Gewebe (rel. Massen-Anteil $H \approx 10,1\%$) ist vergleichbar mit der Dosis in PS ($H \approx 7,7\%$) und PMMA ($H \approx 8\%$) (s. [**Att86**]**), da der relative Massen-Anteil an Wasserstoff-Atomen sehr ähnlich ist.**
Die Kurven g und h sind um einen Faktor 10^{-3} verschoben.

2.2.3 Linearer Energie Transfer (LET)

Der LET $L = \frac{dE_l}{dx}$ ist ein Maß für die Energie dE, die pro Weglänge dx in einem definierten Volumenelement Materie durch direkt oder indirekt ionisierende Strahlung deponiert wird. Beim Durchtritt von Strahlung durch Materie wird die Strahlungs-Energie in Form von Stößen auf die Sekundärteilchen übertragen. Bei der γ-Strahlung sind Elektronen die Sekundärteilchen, bei den Neutronen sind es im Wesentlichen die Wasserstoffprotonen.
Der Energieverlust pro Wegeinheit ($\frac{dE}{dx}$) der Sekundärteilchen ist abhängig von der Ladung und umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit der Sekundärteilchen. Die Energieabgabe der geladenen Teilchen beim Durchqueren von Materie erfolgt in Form von Braggschen Kurven. Das bedeutet, der LET ist vom Übertrag der Strahlungs-Energie auf die geladenen Teilchen abhängig und nimmt für bestimmte Energien ein Maximum an [Pet88]. Für praktische Rechnungen wird häufig ein effektiver Mittelwert für den LET über einen relevanten Energiebereich angegeben. Im Folgenden wird der LET von Neutronen mit einer Energie $> 1MeV$ von Interesse sein.
Die Wirkung von γ- und Neutronen-Strahlung auf PS und PMMA unterscheidet sich aber nicht nur quantitativ in der Schadenshöhe bei gleicher Dosis, sondern auch qualitativ. Während bei γ-Strahlung die Energie überwiegend durch Compton-Streuung und weiteren Stoßprozessen der Sekundärelektronen mit Elektronen sehr weit über einige mm im Material „verteilt" wird (s. Abb. 2.6), wird die Energie bei dicht ionisierenden Teilchen, wie Protonen, Neutronen und Ionen in so genannten Spurs (s. Abb. 2.7) mit einem Radius von 10^{-3}-10^{-7} mm deponiert [Gil96]. In diesen Spurs ist die Dichte freier Ladungsträger besonders hoch im Vergleich zur relativ homogen im gesamten Bestrahlungsbereich verteilten Ionenkonzentration nach γ- oder e^--Bestrahlung.
Die Lebensdauer dieser Spurs, das heißt die Zeit, in der die Ladungsträger für eine hohe Anzahl von kurzlebigen Übergangsprodukten sorgen, beträgt 10^{-12} Sekunden bis zu 1 Sekunde. Diese kurzlebigen Übergangsprodukte sind für die Bildung langlebigerer Radikale verantwortlich. Bei sehr dicht ionisierender Strahlung, also hohem LET, kommt es zu Überlagerungen der Spurs zu Tracks. Die Konzentration freier Ladungsträger in den Tracks ist in der Lage, Zwischenprodukte zu bilden, die es nach Wechselwirkung mit dünn ionisierender γ-Strahlung nicht gibt (s. Kap. 6.2.3). Das bedeutet, dass neue Radikalspezies im Vergleich zur γ-Bestrahlung gebildet werden könnten, oder dass die Wechselwirkungen der kurzlebigen Übergangsprodukte über veränderte chemische Folgereaktionen andere chemische stabile Endprodukte zur Folge haben könnten.
Wenn sich das Verhältnis der Radikalkonzentrationen durch verschieden chemische Reaktionen ändert (s. Kap. 6.1.2), so lässt sich das mit Hilfe der ESR-Spektroskopie (s. Kap. 4.2) nachweisen.

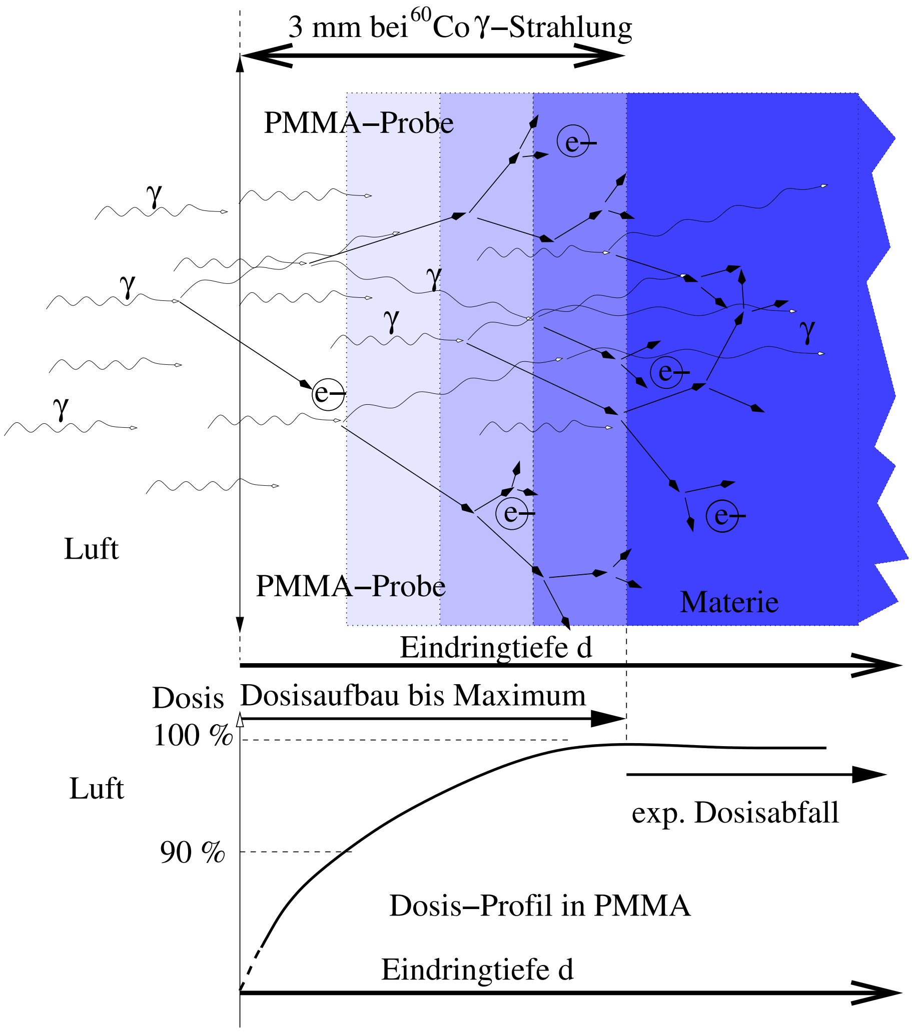


Abbildung 2.6: Dosis-Verteilung in Abhängigkeit von der Eindringtiefe d beim Durchqueren von γ-Strahlung durch Materie. Die Dosis steigt vom Rand der Probe auf einen Maximalwert (von Weiß bis Dunkelblau). An Orten mit maximalem Dosis-Wert herrscht Sekundärelektronen-Gleichgewicht. Beim Übergang vom Medium geringerer Dichte (Luft) zu höherer Dichte (hier PMMA) erhöht sich die Zahl der Sekundärelektronen. Auf die Elektronen wird die Energie der γ-Strahlung übertragen. Die Ionisation der Materie geschieht durch diese Sekundärelektronen, dargestellt durch Vektor-Pfeile.
Die Dosis-Verteilung direkt an der Probenoberfläche (bis 0,1 mm) ist bis heute nicht eindeutig nachvollzogen. Sie entzieht sich einem messtechnischen Verfahren. Das Dosisprofil ist hier gestrichelt gezeichnet.

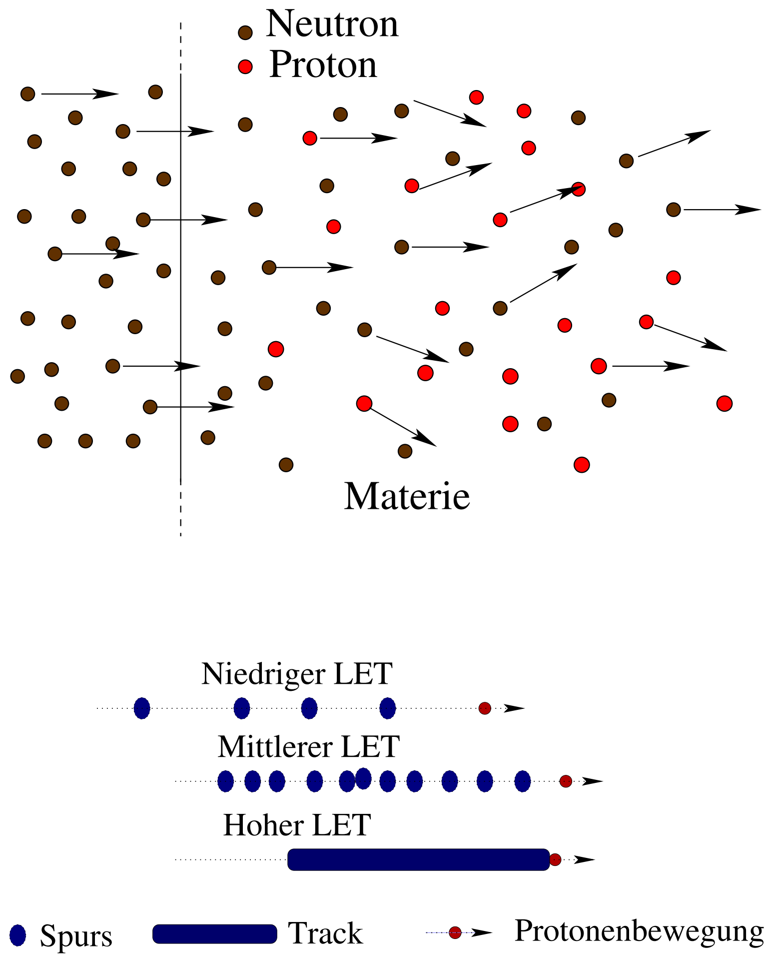


Abbildung 2.7: Räumliche Verteilung der gebildeten Ladungsträger durch elastische H(n,n)H-Streuung. Die Ladungsträgerverteilung ändert sich mit steigendem LET der Protonen von vereinzelten Spurs bis zu Spur-Überlagerungen (Tracks). Der LET ist abhängig von der Neutronen-Energie (s. Abb. 2.5).

2.3 Radikalkinetik der untersuchten Materialien

2.3.1 Struktur von PMMA und Polystyrol

Bei den hier betrachteten chemischen Reaktionen handelt es sich um radikalische Reaktionen in Polymeren. Radikale sind Atomgruppen mit freien Valenzen, die durch Bruch von Elektronenpaarbindungen entstehen. Diese Brüche werden unter anderem durch ionisierende Strahlung hervorgereufen. Ein Radikal oder ein radikalischer Rest ist hier durch ein $R\bullet$ gekennzeichnet. Das „R", also die Restgruppe bezeichnet ein Bruchstück einer Polymerkette.
Polymere setzen sich aus identischen Monomeren zusammen. Diese Monomere werden bei der Polymerisation in immer gleicher Weise aneinandergefügt, so dass eine lange Kette sich wiederholender Bauelemente entsteht. Diese Kette (s. Abb. 2.8 und 2.10) kann durch ionisierende Strahlung beschädigt werden, indem einzelne Atome abgespalten werden.
Die hier untersuchten Polymere Polystyrol und PMMA bestehen im wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff.
Basismaterial für viele lichtleitende Materialien ist PMMA, ein Polymer mit einem Glaspunkt von ca. 110°C. Das Material zeichnet sich durch hohe Transparenz bis hinunter zu 300 nm Wellenlänge aus.

Durch ionisierende Strahlung kommt es beim PMMA zur Abtrennung der Seitenketten von der Hauptkette (s. Abb. 2.9) und zur Bildung einer Fehlstelle, also einer offenen chemischen Bindung - eines Radikals. Im weiteren Verlauf bewirken Wanderungen der Radikale und Umwandlungs-Prozesse die Bildung weitaus stabilerer Radikale. Dies geschieht in Abhängigkeit von der Temperatur innerhalb von Sekunden bis Minuten. Längere Zeiten der Umstrukturierung sind bis jetzt nicht beobachtet worden[5]. Der Untersuchung zugänglich sind somit in der Regel nicht die primär durch Strahlung gebildeten kurzlebigen Zwischenprodukte, sondern die Radikale, die aufgrund schlechter Migrationsmöglichkeiten bis zu mehreren Jahren in der Probe enthalten sein können. Diese Radikale werden hier im folgenden mit $R\bullet$ bezeichnet.

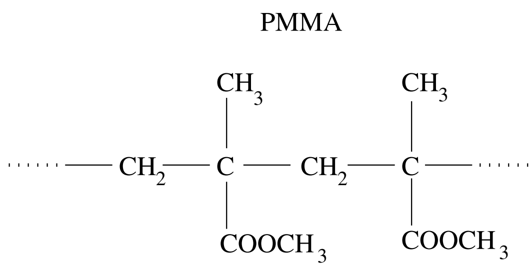


Abbildung 2.8: PMMA-Kette

Da es sich um Radikale handelt, sind sie weiterhin reaktionsfreudig. Treffen Radikale aufeinander können sie sich neutralisieren (terminieren). Wahrscheinlich ist auch die Reaktion der Radikale mit dem in dem Polymer gelösten Sauerstoff oder Wasserstoff. Erfolgt eine Reaktion mit einem Wasserstoffatom der Polymerkette, wird ein neues Radikal gebildet.

[5] Die Neutronen-Bestrahlungen deuten darauf hin, dass dieser Prozess bedeutend länger dauern könnte (s. Kap. 6.1.5).

Schlussendlich wird eine Lücke in die Polymerkette gerissen. Dies ist gleichbedeutend mit der Bildung des 9-Linien-Radikals. Diese Lücken (scissions) sind der Grund dafür, dass das Material mit zunehmender Bestrahlung spröde und anfällig gegenüber mechanischer Belastung wird.

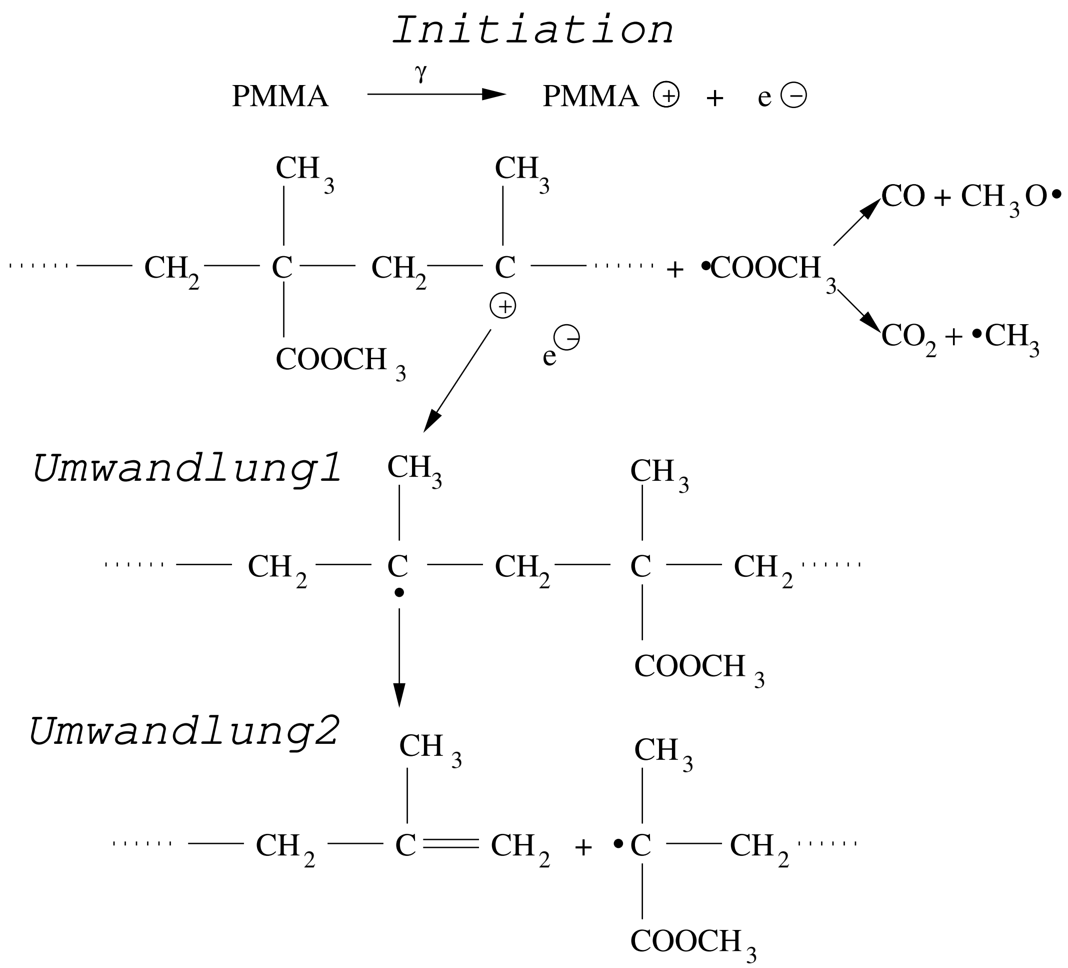


Abbildung 2.9: Dieser von [Geu70] vorgeschlagene Prozess der Bildung des PMMA-Radikals beschreibt den Bruch der PMMA-Hauptkette über die Ionisierung des PMMA durch Compton-Elektronen.

Das Polystyrol besteht aus einer Kette von Kohlenstoffatomen, an die Wasserstoffatome angelagert sind (s. Abb. 2.10 (A)). An jedem zweiten Kohlenstoffatom wird jeweils ein Wasserstoffatom durch einen Benzolring ersetzt. Dieser Benzolring benötigt mehr Energie zur Abtrennung von der Polymer-Hauptkette als der Wasserstoff. Diese Tatsache macht die Abspaltung des Benzolrings und die damit verbundene Bildung eines Cyclohexadienyl-Radikals relativ unwahrscheinlich. Die Folge ist, dass das Benzyl-Radikal (s. Kap. 5.2) die dominante Radikalspezies nach Bestrahlung von Polystyrol in dem hier untersuchten Dosisbereich ist [Har69].
Bei der Entstehung des Benzyl-Radikals (s. Abb. 2.10 (B)) durch γ-Strahlung in Polystyrol (1) werden über Compton-Elektronen (2) im wesentlichen die Wasserstoffatome (3) abgespalten und somit über die Wanderung von Wasserstoffprotonen (4) das

Benzyl-Radikal (s. Abb. 2.10 (C)) gebildet. Bei Neutronen-Strahlung geschieht dies nach elastischer H(n,n)H-Streuung durch Coulomb-Wechselwirkung der Protonen mit den Elektronen.
Werden zwei Benzyl-Radikale an aneinandergrenzender Polymerketten gebildet, oder kommt es durch Migration der Radikale zur Begegnung zweier Radikale auf benachbarten Polymerketten, so neutralisieren sich die Radikale und es kommt zu Vernetzungen (Crosslinks) (s. Abb. 2.10 (D)).

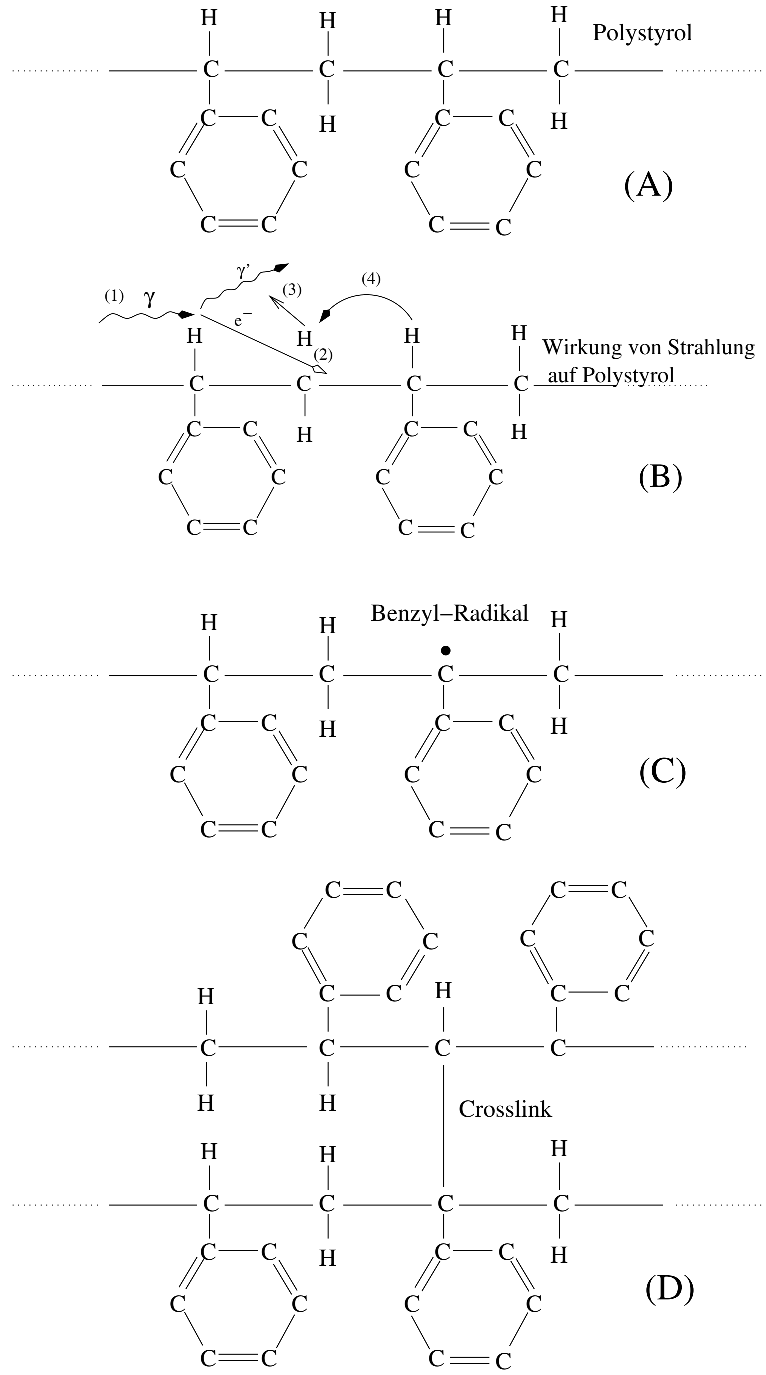


Abbildung 2.10: Die Wirkung von ionisierender Strahlung auf Polystyrol (A) besteht im Wesentlichen in der Abspaltung von Wasserstoffatomen von der Polymer-Hauptkette (B). Diese Reaktion lässt das Benzyl-Radikal (C) entstehen.
Bei hohen Dosen wird es immer wahrscheinlicher, dass zwei Radikale sich über die Bildung eines Crosslinks (D) neutralisieren.

2.3.2 Mögliche Reaktionen der Radikalkinetik

Durch den Einfluss ionisierender Strahlung auf Polymere werden primär die Bindungen schwach gebundener Wasserstoffatome gelöst, wobei das zum Wasserstoff gehörige Elektron an der Polymerkette bleibt. Dadurch entsteht ein radikalisierter Rest $R\bullet$ und ein Wasserstoff-Ion $H\bullet$. Grundsätzlich ist es aber auch denkbar, dass zwei radikalische Polymer-Fragmente übrig bleiben (Initiation).

Initiation:
$$\mathrm{RH} \rightarrow \mathrm{R}\bullet + \mathrm{H}\bullet \qquad (1)$$
$$\mathrm{RR} \rightarrow \mathrm{R}\bullet + \mathrm{R}\bullet \qquad (2)$$

Die radikalischen Stellen können entlang der Polymer-Ketten wandern (Migration). Über die Wanderung und das Zusammentreffen mehrerer radikalischer Stellen werden neue chemische Bindungen hervorgebracht. Dies führt zu einer Umwandlung eines Radikaltyps in einen anderen. Zusätzlich werden unter Sauerstoffeinfluss Radikal-Peroxide $\mathrm{R}O_2\bullet$ und Polymer-Hydro-Peroxide (ROOH) gebildet, wobei wieder eine radikalische Stelle im Polymer neu gebildet wird.

Migration:
$$\mathrm{R}\bullet + \mathrm{RH} \rightarrow \mathrm{RH} + \mathrm{R}\bullet \qquad (3)$$
$$\mathrm{R}\bullet + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{RO_2}\bullet \qquad (4)$$
$$\mathrm{RO_2}\bullet + \mathrm{RH} \rightarrow \mathrm{ROOH} + \mathrm{R}\bullet \qquad (5)$$

Treffen die Radikale bei ihrer Migration aufeinander, so können sie sich gegenseitig „vernichten"(Termination). Es kommt zu aufgebrochenen und somit verkürzten Polymerketten (scission) und zu Vernetzungen (crosslink). Außerdem werden durch Sauerstoffeinfluss neue, teilweise gasförmige Stoffe gebildet.

Termination:
$$\mathrm{R}\bullet + \mathrm{R}\bullet \rightarrow \mathrm{RR} \qquad (6)$$
$$\mathrm{RO_2}\bullet + \mathrm{R}\bullet \rightarrow \mathrm{RO_2R} \qquad (7)$$
$$\mathrm{RO_2}\bullet + \mathrm{RO_2}\bullet \rightarrow \mathrm{RO_2R} + \mathrm{O_2} \qquad (8)$$

Sind die Radikale optisch aktiv im Sinne von optischen Absorptions-Zentren, so kommt es während und nach der Bestrahlung zu Eintrübungen des Materials. Bilden die Abbauprodukte der Radikale optische Absorptions-Zentren, so führen sie zu einem permanenten optischen Strahlenschaden in dem Material.
Die Permanentschäden akkumulieren linear über weite Dosisbereiche. Dies bedeutet zum einen, das die Polymere als Dosimeter dienen können, weil ihr permanenter Schaden proportional zur applizierten Dosis ist. Zum anderen, und das ist für uns von besonderer Wichtigkeit, gibt einem die Kenntnis der zu erwartenden Dosis an einem bestimmten Ort des Detektors die Möglichkeit, die Eintrübung von Lichtleiter und Szintillatoren vorherzusagen und damit die zu erwartende Lichtausbeute im laufenden Betrieb des Detektors zu berechnen.

2.3.3 Reaktionsprozess erster Ordnung

Beschreibt man die Entwicklung eines Radikals als einfachen Zerfall: R$\bullet \rightarrow x$, dann ist dies ein statistischer Prozess erster Ordnung. Die Wahrscheinlichkeit für eine weitere Reaktion ist dann abhängig von der Häufigkeit der noch vorhandenen Radikale. Daher wird folgender Ansatz angenommen:

$$\frac{dR_{alt}(t)}{dt} = -\alpha \cdot R_{alt}(t) \tag{2.13}$$

mit $R_{alt}(t)$: Konzentration der vorhandenen Radikale
α : Reaktionskonstante

Die Lösung erfolgt durch Integration und man erhält für die Entwicklung nach Bestrahlungsende ($t = t_1$):

$$R_{alt}(t) = R_a \cdot e^{-\alpha(t-t_1)} \tag{2.14}$$

mit R_a : Ausgangs-Konzentration nach Bestrahlung

Während einer Bestrahlung werden Radikale mit einer Rate proportional der Dosisleistung nachgebildet:

$$R_{neu}(t) = g \cdot \dot{D} \cdot t \quad \Rightarrow \quad \frac{dR_{neu}}{dt} = g\dot{D}$$

Da die Radikale aber bereits während der Bestrahlung wieder zerfallen, bildet sich je nach Dosisleistung früher oder später ein Gleichgewicht zwischen Erzeugungs- und Zerfallsrate aus. Der Gesamtprozess während der Bestrahlung wird beschrieben durch:

$$\begin{aligned} \frac{dR_{ges}}{dt} &= \frac{dR_{neu}}{dt} + \frac{dR_{alt}}{dt} \\ &= g \cdot \dot{D} - \alpha \cdot R_{ges} \end{aligned} \tag{2.15}$$

Der Gleichgewichtszustand wird bei

$$\frac{dR_{ges}}{dt} = 0$$

erreicht. Dies erfolgt bei einer Radikalkonzentration

$$R(t) = R_g = \frac{g \cdot \dot{D}}{\alpha}$$

Somit hat die Gleichung 2.14 (Bestrahlungsbeginn bei t = 0) die Lösung:

$$R_g(t) = R_g(1 - e^{-\alpha \cdot t}) \tag{2.16}$$

2.3.4 Reaktionsprozess zweiter Ordnung

Ist die zu betrachtende Reaktion von der Art:

$$R \bullet + R\bullet = y$$

und liegen die jeweiligen Reaktionspartner in einem Material statistisch verteilt vor, so spricht man von einem Prozess zweiter Ordnung. Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist abhängig von der Konzentration beider Partner. Somit gilt der Ansatz:

$$\frac{dR_{alt}}{dt} = -\beta \cdot R_{alt}^2 \tag{2.17}$$

mit der Lösung für die Zeit nach Bestrahlungsende ($t = t_1$):

$$R_{alt}(t) = R_a \cdot \frac{1}{1 + R_a \cdot \beta \cdot (t - t_1)}$$

bzw. in überschaubarer Schreibweise:

$$\frac{1}{R_{alt}(t)} = \frac{1}{R_a} + \beta \cdot (t - t_1)$$

Während einer Bestrahlung werden Radikale mit einer Rate: $R_{neu}(t) = g \cdot \dot{D} \cdot t$ nachgeliefert. Damit gilt für den Prozess während der Bestrahlung:

$$\begin{aligned} \frac{dR_{ges}}{dt} &= \frac{dR_{neu}}{dt} + \frac{dR_{alt}}{dt} \\ &= g \cdot \dot{D} - \beta \cdot R^2 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Die Gleichgewichtsrate tritt ein bei: ($g \cdot \dot{D} - \beta R^2 = 0$): $R_g = \sqrt{\frac{g \cdot \dot{D}}{\beta}}$

Eine mögliche Lösung für (2.18) (Bestrahlungsbeginn bei t = 0) ist:

$$R_{ges}(t) = R_g \cdot \left(\frac{A \cdot e^{2\beta R_g \cdot t} - 1}{A \cdot e^{2\beta R_g \cdot t} + 1} \right)$$

mit der Randbedingung $R_{ges}(t = 0) = 0$ folgt $A = 1$ und:

$$R_{ges}(t) = R_g \cdot \tanh(R_g \beta \cdot t) \tag{2.19}$$

2.3.5 Diffusionsmodell

Nach einem einfachen Ansatz ist der optische Schaden proportional zur Konzentration R(x,t) der im optischen Wellenlängenbereich absorbierenden Radikale. Sauerstoff lagert sich an ein Radikal an und desaktiviert dieses. Die Entwicklung[6] von R(x,t) ist also abhängig von der ortsabhängigen Konzentration des Sauerstoffs c(x,t) und den noch vorhandenen Radikalen. Nach Bestrahlungsende gilt:

$$\frac{dR(x,t)}{dt} = -kR(x,t) \cdot c(x,t) \tag{2.20}$$

mit k als Proportionalitäts-Konstante

Durch diese Reaktion wird Sauerstoff verbraucht. Gleichzeitig wird Sauerstoff von außen durch Diffusion wieder hinzugeführt. Beschrieben wird die Entwicklung der Sauerstoffkonzentration c(x,t) durch einen Diffusionsterm und einen weiteren Term, der die Veränderung der Sauerstoffkonzentration durch eine chemische Reaktion beschreibt:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \tilde{D} \cdot \nabla^2 c(x,t) + f(c) \tag{2.21}$$

mit $\tilde{D}$: Diffusions-Koeffizient
$f(c)$: chemische Reaktionsrate

Als Reaktionsrate f(c) nimmt man:

$$f(c) = -kR(x,t) \cdot c(x,t), \tag{2.22}$$

da O_2 in einer bimolekularen Reaktion mit den aktiven Radikalen reagiert. Das Ergebnis sind zwei gekoppelte nichtlineare Differentialgleichungen, die nur approximativ gelöst werden können[Sch95]. Für den einfachen Fall eines Körpers, der nur mit einer ebenen Fläche in Kontakt zu Sauerstoff steht, bedeutet dies, dass die Eindringtiefe des Sauerstoffs proportional zur Quadratwurzel $\sqrt{t}$ der Ausheilungszeit voranschreitet. Für die von uns benutzten Proben mit den Maßen 20x20 mm^2 und 10x10 mm^2 Fläche und einer Dicke von 2-5 mm kann man in erster Näherung davon ausgehen, dass der Sauerstoff im Wesentlichen an den großen Frontflächen der Probe eindiffundiert und damit die Ausheilung[7] $\sim \sqrt{t}$ erfolgt (s. Kap. C).

[6] Es sei hier nur der eindimensionale Fall betrachtet, bei dem der Sauerstoff von einer Seite in den Probenkörper eindiffundiert.

[7] Mit Ausheilung ist das Eindiffundieren von Sauerstoff in die Probe und die damit verbundene Vernichtung der Radikale gemeint. Ausheilung bedeutet also Rückbildung des veränderlichen Schadens.

Kapitel 3

Bestrahlungen

3.1 Bestrahlungseinrichtungen

Für die Untersuchungen ist es nötig, die zu untersuchenden Materialien einer definierten Bestrahlung mit ionisierender Strahlung auszusetzen. Die zu berücksichtigenden Bestrahlungsparameter sind neben der Strahlungsart und Dosis auch die Dosisleistung und die Frage, ob die Bestrahlung unter Sauerstoffeinfluss oder ohne diesen stattfinden soll. Wie wir aus früheren Untersuchungen wissen [Lad97], hat Sauerstoff einen erheblichen Einfluss auf die Höhe des Strahlenschadens. Durch Sauerstoffeinfluss werden die Radikale erheblich schneller abgebaut, als durch die Wechselwirkung der Radikale untereinander, da Sauerstoff hoch reaktiv ist und eine bedeutend höhere Migrationsgeschwindigkeit im Polymer besitzt als die Radikale selbst.
Es ist somit auch nicht auszuschließen, dass der permanente Strahlenschaden nicht nur eine direkte Folge der ionisierenden Strahlung ist, sondern auch eine indirekte Folge der gebildeten Peroxide. Zumindest in Polystyrol gibt es Anzeichen dafür, dass schon geringe Mengen an Sauerstoff erheblichen Einfluss auf die Konzentration der permanenten Absorptionszentren hat (s. Kap. 6.2.1).
Gerade die Bestrahlungen mit niedriger Dosisleistung[1] und unter Einwirkung von Sauerstoff sind für den praktischen Einsatz dieser Materialien in Detektoren in der HEP von besonderer Bedeutung, weil sie der realen Strahlenbelastung während des Detektorbetriebes am nächsten kommen. Ein Betrieb der Szintillatoren des Detektors ohne Sauerstoffkontakt zur Verringerung des Strahlenschadens ist unmöglich. Zum einen, weil die Detektorkomponenten nur unter hohem technischem Aufwand in einer besonderen Gasatmosphäre arbeiten würden, zum anderen, weil der veränderliche Schaden, hervorgerufen durch die gebildeten Radikale, ohne Sauerstoff nicht oder nur in einem weitaus größeren Zeitraum ausheilen würde (s. Kap. 6.1.5).
Um die gebildeten Absorptionszentren unterscheiden zu können, ist es erforderlich, die für die Untersuchungen notwendigen Bestrahlungen mit und ohne Sauerstoffanwe-

[1] Wird die Dosisleistung der Bestrahlungsquelle so groß, dass während der Bestrahlung der Sauerstoff in den Proben verbraucht wird, so erfolgt der Rest der Bestrahlung in einem quasi sauerstofffreien Zustand (s. [Dan96]). Dies führt zu einem niedrigeren Schaden (s. Kap. 6.2.3).

senheit durchzuführen. In der Regel verwenden wir Argon als Schutzgas, welches die sauerstoffhaltige Luft ersetzt, aber auch Stickstoff oder Xenon sind geeignete Gase.
Vor der Bestrahlung werden die Proben in dünnwandigen Aluminium- oder Glas-Behältern in Argon-Atmosphäre gelagert. Der in den Proben vorhandene Sauerstoff kann durch Lagerung über mehrere Tage oder Wochen und mehrfaches „Spülen" der Probenbehälter mit frischem Argon drastisch reduziert werden.

3.1.1 ^{60}Co γ-Bestrahlungen

Die γ-Bestrahlungen wurden an der kalibrierten ^{60}Co-Bestrahlungseinrichtung des Hahn-Meitner-Instituts (HMI) in Berlin durchgeführt. ^{60}Co zerfällt mit einer Halbwertszeit von 5,3 Jahren unter Emission von 1,173 und 1,33 MeV γ-Strahlung.
Die Bestrahlungsanlage des HMI ist besonders für wissenschaftliche Anwendungen geeignet, weil sie Bestrahlungen mit konstanten Dosisraten von wenigen Gy/h bis zu 2 kGy pro Stunde erlaubt.
Eine weitere von uns viel genutzte Bestrahlungseinrichtung ist die ^{60}Co-Quelle in der Sterilisationseinrichtung[2] der Firma Beiersdorf in Hamburg-Moorburg. Die Dosisleistung hat hier einen festen Wert von ca. 3 kGy/h. Üblicherweise wird bei der Sterilisation eine Dosis von 30 kGy appliziert. Auf besonderen Wunsch ließen sich aber auch Dosen von 10, 20 und 60 kGy applizieren. Die Bestrahlung erfolgt hier allerdings nicht gleichmäßig, sondern fraktioniert in drei Einheiten und auch die Dosisleistung ist nicht konstant, da die Proben auf einem Transportband mit veränderlichem Abstand um die Bestrahlungs-Quelle gefahren werden.
Schließlich wurde eine ^{60}Co γ-Bestrahlung bei der Firma *Braun AG* in Melsungen durchgeführt. Die Dosis betrug 50 kGy bei einer Dosisleistung von ca. 5 kGy/h.

3.1.2 Reaktor-Bestrahlungen

Die Reaktor-Bestrahlungen wurden am TRIGA-Reaktor des Jožef Stefan Instituts in Ljubljana (Slowenien) durchgeführt. Es handelt sich hier um einen Forschungs-Reaktor mit einer Leistung von 250 kW [KRI98] und einem hohen Anteil schneller Neutronen (s. Abb. 3.1).
Der Anteil schneller Neutronen mit Energien von mehr als 100 keV ist für uns von besonderem Interesse, da niederenergetische Neutronen keinen Anteil am Strahlenschaden haben sollten (s. Abb. 3.1). Zusätzlich zum Neutronen-Spektrum gibt es am Bestrahlungsort im Reaktor einen hohen Untergrund an γ-Strahlung. Diese Strahlung rührt von der Abgabe der Anregungsenergie der gespaltenen Atomkerne. Die Dosis setzt sich zusammen aus 73% Neutronen- und 27% γ-Dosis (Wasserdosis).
Um den Einfluss der thermischen und epithermischen Neutronen zu verifizieren, wurden einige Bestrahlungen hinter einer ^{113}Cd-Abschirmung durchgeführt[3]. Das verwendete

[2] Wurde 2002 stillgelegt

[3] Die meisten Ergebnisse diese Versuchs werden erst in [Goe] zu finden sein, da die Ausheilung vieler Proben bei Fertigstellung dieser Arbeit nicht abgeschlossen war.

Cd von 0,5 mm Stärke absorbiert praktisch alle Neutronen über eine (n,γ) Reaktion mit Neutronen-Energien unter 1 eV (s. Abb. 2.4). Dabei wird γ-Strahlung von ca. 6 MeV emittiert.

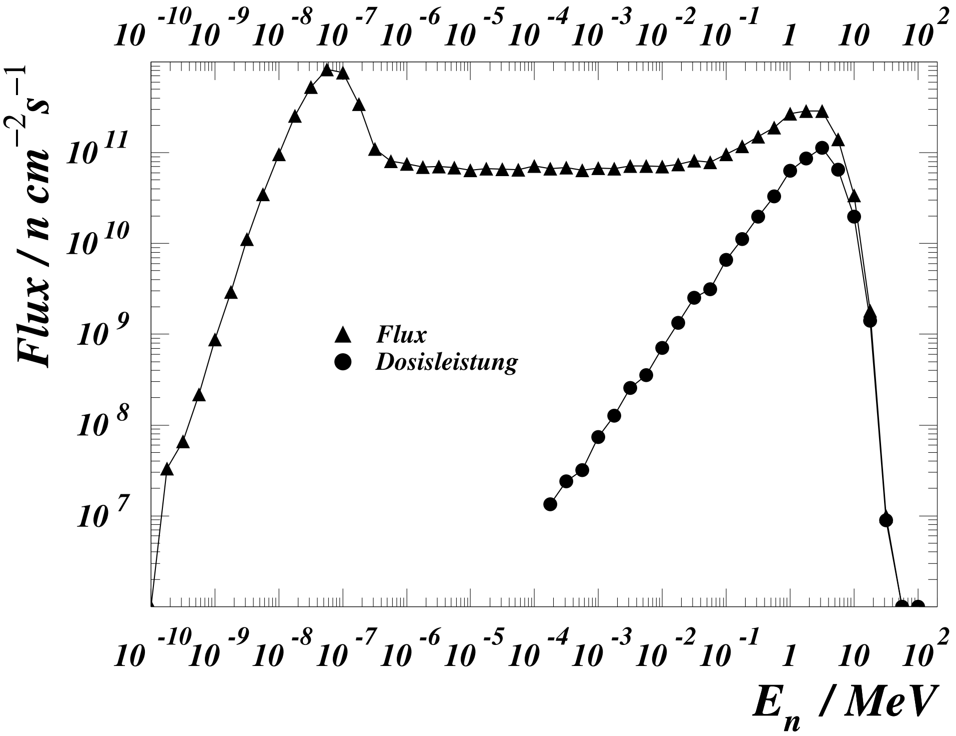


Abbildung 3.1: Spektrum der am TRIGA Mark II vorhandenen Neutronen-Energien und die über die Kerma-Faktoren (s. Abb. 2.3) errechnete Dosisleistung.

3.1.3 Röntgen-Bestrahlungen

Für einige der hier vorgestellten Untersuchungen an Polymer-Fasern wurde als Bestrahlungsquelle eine 100kV-Röntgenröhre verwendet [Zou02]. In einer Röntgenröhre werden Elektroden, die mit Hilfe einer Glühkathode produziert werden, durch eine Hochspannung (hier 100 kV) beschleunigt. Diese Elektronen prallen auf eine Anode aus Wolfram und geben dort einen Großteil ihrer Energie über Coulomb-Wechselwirkung an das Anoden-Material ab. Nur ein kleiner Teil der Energie ($0,75\%$) wird in EM-Strahlung abgegeben. Dies geschieht über zwei Prozesse: zum einen durch Bremsstrahlungs- und zum anderen durch Anregungs-Prozesse (Charakteristische Strahlung) im Anoden-Material.

Aufgrund der Beschleunigungs-Spannung, des Anoden-Materials und der von der Röhre

Es bleibt zu bemerken, dass der Einfluss des Cd auf den gesamten Neutronenfluss des Reaktors unter 5% geblieben ist [Cin02].

benutzten Filterung erhält man für jede Röntgen-Röhre ein spezielles Spektrum der emittierten γ-Strahlung (s. Abb. 3.2). Die Energie-Verteilung I(E) des Spektrums ergibt sich aus:

$$I(E) = \frac{C}{h^2} \cdot Z \cdot (E_{max} - E) \tag{3.1}$$

In der Gleichung ist C eine Proportionalitäts-Konstante, Z die Kernladungszahl des Anoden-Materials und E_{max} die Maximalenergie der Elektronen.
Die Dosisraten, die vom Abstand der Probe von der Röntgen-Röhre abhängen, liegen bei unserem Röntgengerät bei 40-70 Gy/h.

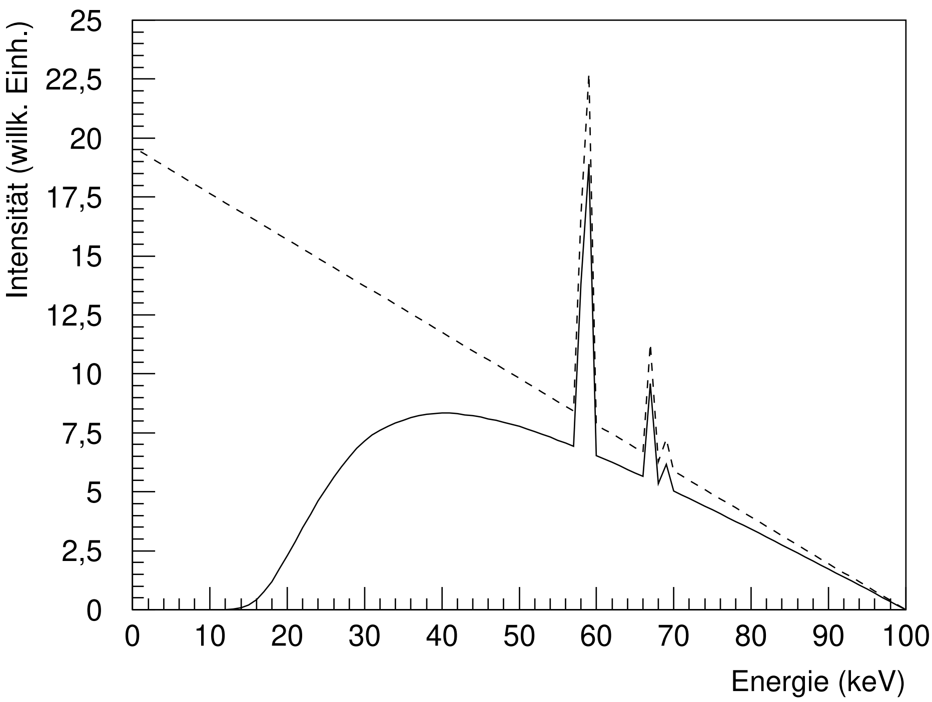


Abbildung 3.2: Spektrum der von uns verwendeten 100 kV Röntgenröhre [Zou02].

Kapitel 4

Untersuchungsmethoden

4.1 Transmissionslicht-Spektroskopie

Grundlage für die Bestimmung eines optischen Strahlenschadens sind Untersuchungen der optischen Transmissionen der verwendeten Materialien. Diese Untersuchungen bestimmen die wellenlängenabhängige Transmission $T(\lambda)$ der verwendeten Materialien. Bei den Transmissionslicht-Messungen wird vom Spektrometer (s. Abb. 4.1) für die Bestimmung der Transmission das Verhältnis der Intensitäten zweier Lichtstrahlen, eines Probenstrahls I_P und eines Referenzstrahls I_R, bestimmt. Die Messung geschieht mit Hilfe eines Photomultipliers.

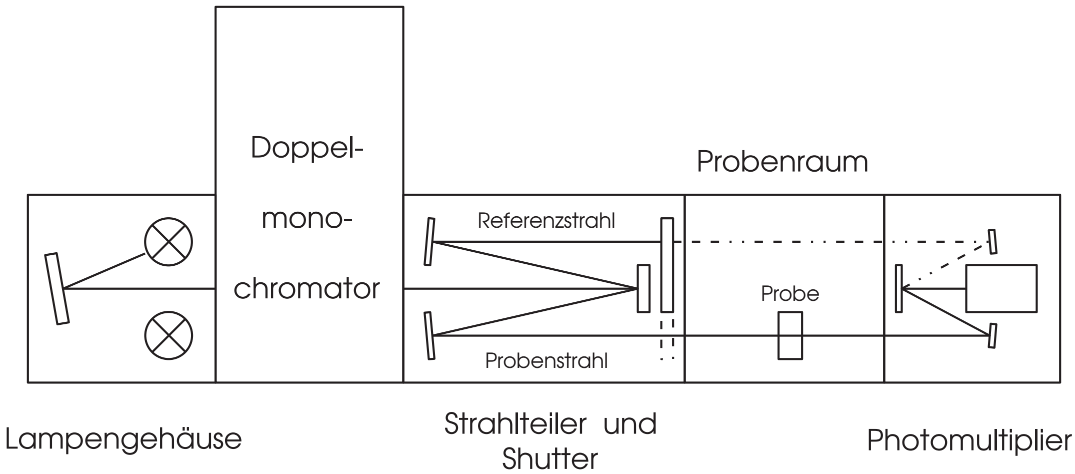


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Transmissionslicht-Spektrometers. Der Aufbau des Doppelmonochromators wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht näher skizziert. Meist finden zwei Lampen Verwendung: Eine Deuterium-Lampe für den Wellenlängenbereich von 200-320 nm und eine Wolfram-Lampe für den Wellenlängenbereich von 320-800 nm

Die Bestimmung der Transmission erfolgt nach Gleichung 4.1 unter Berücksichtigung des Photomultiplier-Dunkelstroms I_0 und eine Proportionalitäts-Faktor K_{Ph} für die Umrechnung des Anodenstroms in eine Lichtintensität und $T_{100\%}(\lambda)$ die Transmission ohne Probe.

$$T(\lambda) = \frac{I_P(\lambda) - I_0(\lambda)}{I_R(\lambda) - I_0(\lambda)} \cdot K_{Ph}(\lambda) \cdot \frac{1}{T_{100\%}(\lambda)} \tag{4.1}$$

Die ermittelte Transmission für eine Probe setzt sich zusammen aus der Transmittanz $T_0(\lambda) \cdot e^{-\mu(\lambda) \cdot d}$ und dem an der Probe reflektierten und gestreuten Licht R(λ) [Dan96]. Nach dem Lambertschen Absorptionsgesetz ergibt sich:

$$T(\lambda) = (T_0(\lambda) \cdot e^{-\mu(\lambda) \cdot d}) + R(\lambda) \tag{4.2}$$

$T_0(\lambda)$	ungeschwächte Lichtintensität (ohne Probe)
$\mu(\lambda)$	Absorptions-Koeffizient
d	Probendicke

Ein geeignetes Maß für den zu untersuchenden Strahlenschaden ist der wellenlängenabhängige Absorptions-Koeffizient $\mu(\lambda)$. Er bestimmt sich aus:

$$\mu(\lambda) = \frac{ln(T(\lambda)) - ln(T_0(\lambda))}{-d}. \tag{4.3}$$

In diese Größe geht nicht nur die Transmittanz ein, sondern auch das reflektierte Licht R(λ). Durch Differenzbildung der Absorptions-Koeffizienten $\mu(\lambda)$ einer geschädigten und einer ungeschädigten Probe gelangt man zu einer Größe $\Delta\mu(\lambda)$, die unabhängig vom Reflektions-Koeffiziente R(λ) ist. Man erhält als Maß für den Strahlenschaden den Schwächungs-Koeffizienten $\Delta\mu(\lambda)$:

$$\Delta\mu(\lambda) = \frac{ln(T_{bestr.}(\lambda)) - ln(T_{unbestr.}(\lambda))}{-d} \tag{4.4}$$

Eine Erhöhung der Absorption durch die Bildung von Absorptions-Zentren bewirkt eine positive Änderung des Schwächungs-Koeffizienten $\Delta\mu$. Eine Verringerung des Schwächungs-Koeffizienten bedeutet, dass Absorptions-Zentren vernichtet werden. Dieser Fall tritt ein, wenn z.B. absorbierende Farbstoffe in den Szintillator-Materialien zerstört werden (s. Kap. 6.2.4).
Die optischen Untersuchungen wurden zu einem geringen Teil an einem Spektrometer ACTA V der Firma Beckman-Coulter durchgeführt. Der überwiegende Teil der Messungen wurde jedoch an einem Spektrometer *Lambda 800* der Firma Perkin-Elmer getätigt. Die untersuchten Proben besitzen eine Fläche von 10x10 mm^2 und sind damit auch geeignet für Untersuchungen am ESR-Spektrometer (s. Kap. 4.2).

4.2 Elektron-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR)

4.2.1 Theoretische Grundlagen

Die ESR-Spektroskopie beschäftigt sich mit der Untersuchung paramagnetischer Substanzen. Ursache für Paramagnetismus sind ungepaarte Elektronen, z.B. Elektronen, die sich in unabgeschlossenen Energieniveaus der Atome oder Moleküle befinden. Bei den der ESR-Untersuchung zugänglichen Materialien handelt es sich um Stoffe, in denen sich Radikale befinden, um Atome oder Moleküle mit ungerader Elektronenzahl, um Festkörper mit Gitterfehlstellen, um Ionen oder um Metalle. In dieser Arbeit ist nur die Untersuchung von Radikalen von Bedeutung.
Die Grundlage für die ESR-Spektroskopie ist der Zeeman-Effekt. Dieser beschreibt das Aufspalten der Energieniveaus von ungepaarten Elektronen in einem Magnetfeld. Betrachtet man zunächst ein einzelnes Elektron im Magnetfeld, so ist das magnetische Moment μ gegeben durch:

$$\mu = -g\mu_B J \tag{4.5}$$

Hierbei ist g der Lande'-Faktor, μ_B das Bohrsche Magneton und J der Gesamtdrehimpuls des Elektrons, der sich nach den Regeln der Atomphysik aus dem Eigendrehimpuls S und dem Bahndrehimpuls L zusammensetzt. Allgemein bestimmt sich der g-Faktor aus folgender Gleichung:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{4.6}$$

Für das freie Elektron gilt $g = 2,0023$. Es ergeben sich die beiden folgenden Energie-Niveaus für eine freies Elektron im Magnetfeld:

$$E_{1,2} = -\mu_{1,2}B = m_S \cdot g \cdot \mu_B \cdot B, \tag{4.7}$$

wobei die Spinquantenzahl m_S die Werte $\pm\frac{1}{2}$ annehmen kann.
Man erkennt aus Gleichung 4.6, dass die Differenz der beiden resultierenden Energieniveaus nur von der Stärke des Magnetfeldes abhängt, in dem sich das freie Elektron befindet. Dies schafft die Möglichkeit, die Energiedifferenz der Elektronenniveaus durch ein von außen angelegtes Magnetfeld zu variieren. Bei einer bestimmten Magnetfeldstärke werden durch Mikrowellen-Strahlung Dipol-Übergänge zwischen den beiden magnetischen Niveaus der ungepaarten Elektronen induziert. Aufgabe des ESR-Spektrometers ist es, die Absorption der Strahlung zu detektieren (s. Abb. 4.2.3). Die Energie von einzelnen Photonen der Mikrowellenstrahlung ist gegeben durch (s. Abb. 4.2):

$$\Delta E(B) = h \cdot \nu = \hbar \cdot \omega = g \cdot \mu_B \cdot B \tag{4.8}$$

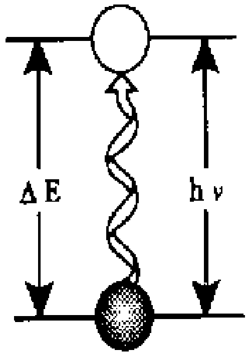


Abbildung 4.2: Absorption eines Mikrowellenquants

Entspricht die Energie der Mikrowellenstrahlung[1] der Energiedifferenz der durch das Magnetfeld aufgespaltenen Elektronenniveaus, so kommt es zur Absorption der Mikrowellenstrahlung durch Niveau-Umbesetzung.
Die Größe der absorbierten Mikrowellenleistung ist von der Anzahl der Radikale und von der Energiedifferenz der beiden Elektronen-Niveaus abhängig. Die verwendete Mikrowellenfrequenz hat den Vorteil, dass sie große Durchdringungskraft durch Materie besitzt und nicht schon an der Oberfläche absorbiert wird. Außerdem ist der technische Aufwand für den „Transport“ der Mikrowellenstrahlung durch Hohlleiter verhältnismäßig gering.
Trägt man die absorbierte Mikrowellenleistung gegen das angelegte Magnetfeld auf[2], so erhält man für alle paramagnetischen Stoffe ein typisches ESR-Absorptionsspektrum (s. z.B. 4.3)[3].

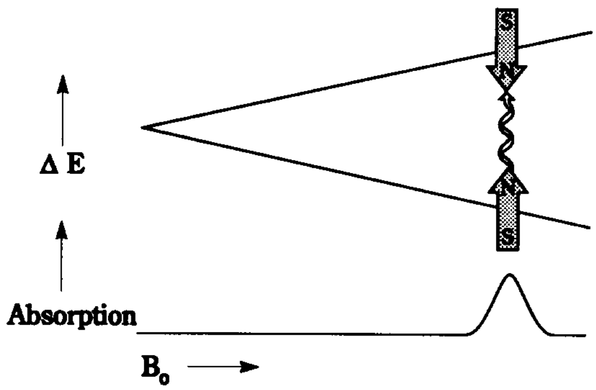


Abbildung 4.3: Bei der Messung eines ESR-Signals wird indirekt die absorbierte Mikrowellenleistung gemessen. Ausgehend von der Gleichung $\Delta E = h\nu = g_s \mu_B B$ hat man theoretisch zwei Möglichkeiten, die Energiedifferenz der beiden elektronischen Niveaus zu ermitteln: zum einen durch Variation der Mikrowellenfrequenz ν bei konstantem Magnetfeld B_0 und zum anderen durch Variation des Magnetfeldes B_0 bei konstanter Mikrowellenfrequenz. In der Praxis wird das Magnetfeld B_0 variiert.

[1]Wir verwenden das sogenannte X-Band mit ca. 9,5 GHz Mikrowellen-Frequenz

[2]Es gibt unterschiedliche Konventionen ein ESR-Spektrum darzustellen. Möglich ist es, die absorbierte Mikrowellenleistung sowohl gegen ω oder das Magnetfeld B aufzutragen (s. Gl. 4.7). Da ω in der Regel nicht über den nötigen Frequenzbereich durchstimmbar ist erfolgt die Darstellung des Spektrums in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke B. Die Lage des Spektrums gegenüber B oder ω ist geringfügig vom Spektrometer abhängig, da jede Cavity (s. Kap. 4.2.3) ihre eigene Resonanzfrequenz besitzt. Die Darstellungen werden vergleichbar durch das Auftragen der Mikrowellenabsorption gegen den g-Faktor $g \sim \frac{\omega}{B}$.

[3]Das ESR-Absorptions-Spektrum ist nicht zu verwechseln mit dem gemessenen Spektrum (s.Kap. 4.2.4 Abb. 4.10)

Die Lage des Spektrums gegenüber dem g-Faktor ist abhängig von der gesamten Magnetfeldstärke, in dem sich das Elektron befindet.

$$B = B_0 \pm B_I \tag{4.9}$$

B_0 ist das von außen angelegte Magnetfeld, B_I ist das Magnetfeld der Atomkerne, um die sich das Elektron bewegt (s. Abb. 4.4). Zu dem Magnetfeld, in dem sich das Elektron befindet, trägt also nicht nur das von außen angelegte Feld B_0 bei, sondern auch Magnetfelder, die von Kernspins herrühren und Magnetfelder, die sich aus der Relativbewegung des Elektrons zu den Atomkernen und den Relativbewegungen der Elektronen untereinander ergeben.

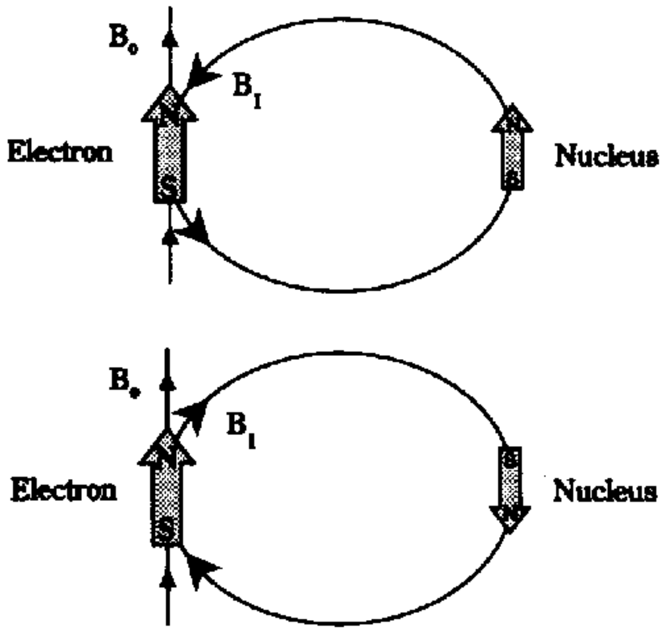


Abbildung 4.4: Die Energiedifferenz der Elektronenniveaus ist abhängig vom Gesamtmagnetfeld, in dem sich das Elektron befindet. Die resultierende Magnetfeldstärke variiert mit der Orientierung des Kernspins relativ zum Elektron.

In Abhängigkeit von der Orientierung von B_I ist $B = B_0 - B_I$ oder $B = B_0 + B_I$. Befinden sich die Elektronen, die für den Paramagnetismus des untersuchten Materials verantwortlich sind, in einem Magnetfeld, das sich aus B_0 und B_I zusammensetzt, so kommt es zur Hyperfeinaufspaltung (HFS) der Absorptionslinie: eine einzelne Absorptionslinie spaltet in zwei Absorptionen (s. Abb. 4.5) auf, die symmetrisch um B_0 mit dem Abstand B_I angeordnet sind.

$$\Delta E_{1,2} = h \cdot \nu = g_{1,2} \cdot \mu_B \cdot (B_0 \pm B_I) \Rightarrow g_{1,2} = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot (B_0 \pm B_I).} \tag{4.10}$$

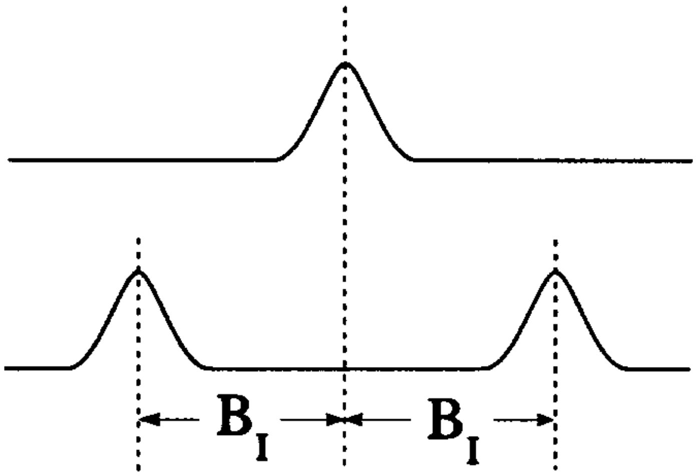


Abbildung 4.5: Aufspaltung der Absorptionslinie in Anwesenheit eines Atomkerns mit Kernspin I und dem daraus resultierendem Magnetfeld B_I. Jede Mikrowellenabsorptionslinie spaltet sich in zwei Absorptionslinien auf (Hyperfeinstruktur). Der Abstand der beiden Absorptionslinien beträgt $2 \cdot B_I$. Zu erkennen ist die Hyperfeinstruktur in der Messung erst, wenn das Magnetfeld des Kerns nicht mehr unbedeutend ist im Verhältnis zum von außen angelegten Magnetfeld.

Allgemein ergibt sich eine Aufhebung der Entartung der Energieniveaus in Abhängigkeit von der Anzahl der Protonen, in deren Magnetfeld sich das Elektron befindet (s. Abb. 4.6).

Die Stärke der Mikrowellenabsorption, und damit die Höhe des ESR-Mess-Signals, ist abhängig von der Konzentration der ungepaarten Elektronenspins und dem Besetzungszahlenverhältnis der entsprechenden elektronischen Energieniveaus. Das Besetzungszahlenverhältnis ergibt sich aus der Besetzungszahlendifferenz des unteren Energieniveaus N_- und des oberen Energieniveaus N_+ [Sch70].

$$\Delta N = N_- - N_+ \tag{4.11}$$

Die Besetzungszahlen werden durch die Boltzmann-Verteilung angegeben. Für zwei Energieniveaus mit einem Abstand ΔE ergibt sich:

$$N_+ = N_- \cdot e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \tag{4.12}$$

Im thermischen Gleichgewicht wird erst durch die Absorption der Mikrowellenstrahlung die Besetzungszahlendifferenz der beiden Elektronenniveaus geändert. Dabei erhöht

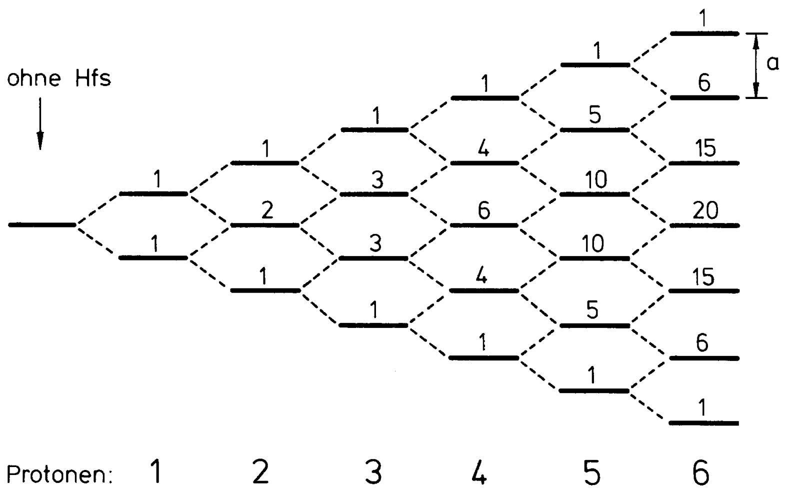


Abbildung 4.6: Prinzip der HFS bei einem Radikal im Feld von 6 Kernspins mit jeweils $I = \frac{1}{2}$, als Grundlage bei Untersuchungen von Benzol und Cyclohexadien [Hak93]. Die Zahlen in den Waben geben das Verhältnis der Signalhöhen der einzelnen Absorptionslinien relativ zueinander an.

sich die Temperatur des Spinsystems. Das System ist bemüht, das energetisch günstigste Besetzungszahlenverhältnis einzunehmen. Diese ist nach Gleichung 4.12 abhängig von der Temperatur. Aufgrund des thermischen Kontaktes des Spinsystems zu seiner Umgebung wird die aufgenommene Energie wieder abgegeben. Die absorbierte Mikrowellenenergie wird der Probe also schließlich als Wärme zugeführt. Solange das Spin-System die ihm zugeführte Energie sofort an den Kristall, in dem es sich befindet, abgeben kann – also im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht – ändert sich die Temperatur des Spin-Systems nicht. Das Besetzungszahlenverhältnis ändert sich erst mit steigender Temperatur des Spin-Systems. Die Temperatur des Spin-Systems erhöht sich, wenn die Mikrowellenleistung und damit die Energiezufuhr in das Spin-System so groß wird, dass dieses nicht mehr im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht. Die Folge ist, dass es zu Sättigungseffekten bei den Messungen kommt, die durch Reduktion der Mikrowellenleistung vermieden werden können.
Die Besetzungsverhältnis der beiden Elektronenniveaus ergeben sich aus folgendem Ansatz:

$$\frac{N_- - N_+}{N_- + N_+} = \frac{e^{\frac{\mu B}{kT}} - e^{\frac{-\mu B}{kT}}}{e^{\frac{\mu B}{kT}} + e^{\frac{-\mu B}{kT}}} \tag{4.13}$$

Mit den Abkürzungen $N_1 = N_- - N_+$ und $N_2 = N_- + N_+$ ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{N_1}{N_2} = tanh\left\{\frac{\mu \cdot B}{k \cdot T}\right\} \tag{4.14}$$

Das Besetzungszahlenverhältnis $\frac{N_1}{N_2}$ wird als Polarisation bezeichnet. Die Besetzungszahlendifferenz n und damit Empfindlichkeit der Messung verbessert sich mit steigendem Magnetfeld B und sinkender Temperatur T.

$$N_1 = N_2 \cdot tanh\left\{\frac{\mu \cdot B}{k \cdot T}\right\} \tag{4.15}$$

Die größte Besetzungszahlendifferenz und damit das stärkste ESR-Signal erhält man nach der Boltzman-Statistik nahe 0 Kelvin (s. Gl. 4.15). In der Praxis hat es sich jedoch gezeigt, dass es bei den von uns untersuchten Materialien ausreicht, bei Raumtemperatur zu messen.

4.2.2 Linienform der ESR-Absorption

Die Form des gemessenen ESR-Spektrums ist die Ableitung einer Absorptionskurve oder die Überlagerung mehrerer solcher Kurven. Grundsätzlich kommen zwei Kurvenformen für eine mathematische Beschreibung in Betracht [Sch70]. Zum einen die Lorentz-Funktion

$$f(\omega) = \frac{\frac{T}{\pi}}{1 + (\omega - \omega_L)^2 T^2}, \tag{4.16}$$

wobei $\frac{2}{T}$ die Breite auf der Resonanzabsorption ist und ω_L die Larmorfrequenz der präzedierenden Elektronen im Magnetfeld ist.
Zum anderen die Gauß-Funktion

$$f(\omega) = T \cdot \left(\frac{ln2}{\pi}^{\frac{1}{2}} \right) \cdot e^{-(\omega-\omega_L)^2 T^2 ln2} \tag{4.17}$$

unter der Bedingung

$$\int_0^\infty f(\omega) d\omega = 1 \tag{4.18}$$

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich immer die Gauß-Funktion (s. Abb. 4.7) als sinnvolle Basis der gemessenen Spektren erwiesen.

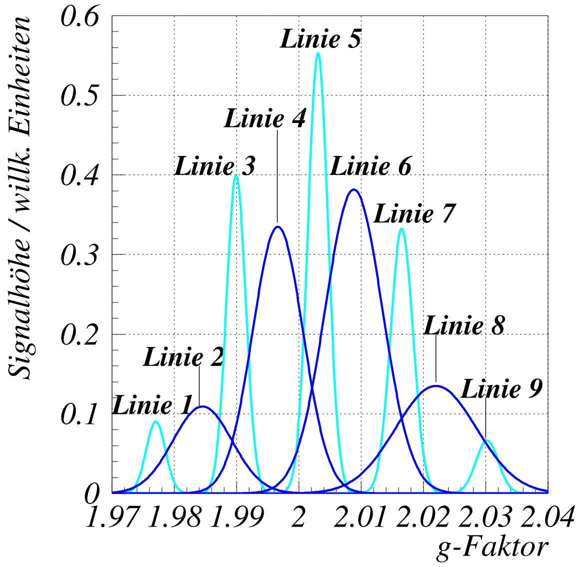


Abbildung 4.7: Darstellung der ESR-Absorptionen durch Gauß-Funktionen. Die neun blauen Gauß-Kurven geben die ESR-Absorptionen des PMMA-9-Linien-Radikals wider. Die Absorptionskurven sind hier nicht gegen ω oder das Magnetfeld B aufgetragen sondern gegen den g-Faktor mit $g = \frac{\hbar\omega}{\mu_B B}$ (s. Kap. 4.2.4).

4.2.3 Spektrometer

Das ESR-Spektrometer (s. Abb. 4.8) besteht im Wesentlichen aus einer Strahlungsquelle (dem Klystron), den Strahlungsleitern (den Hohlleitern), dem Probenraum (der Cavity, s. Abb. 4.9) und einem Detektor (der Gunn-Diode). Das Klystron emittiert eine Mikrowellenstrahlung mit einer Frequenz von 9,4 bis 9,6 GHz. Dieser Frequenzbereich, auch X-Band genannt, ist aus technischen Gründen nur geringfügig variierbar. Die Variation der Frequenz der Mikrowellenstrahlung erfolgt nur, um diese auf die Resonanzfrequenz der Cavity abzustimmen (s. Abb. 4.9). Diese ändert sich mit der jeweils zu messenden Probe geringfügig. Das bedeutet, dass für die Resonanzabsorption das dazugehörige Magnetfeld variiert werden muss (s. Kap. 4.2). Die emittierte Mikrowellenstrahlung wird aufgeteilt in zwei Kanäle, den Probenkanal und den Referenzkanal. Diese beiden Kanäle setzen sich aus Hohlleitern und Dämpfungsgliedern für die Mikrowellenstrahlung zusammen. Im Referenzkanal befindet sich zusätzlich ein Phasenschieber, um die Phasengleichheit von Probenkanal und Referenzkanal an der phasensensitiven Gunn-Diode zu erreichen. Mit der Variation der Phase ändert sich die Empfindlichkeit der ESR-Messung.

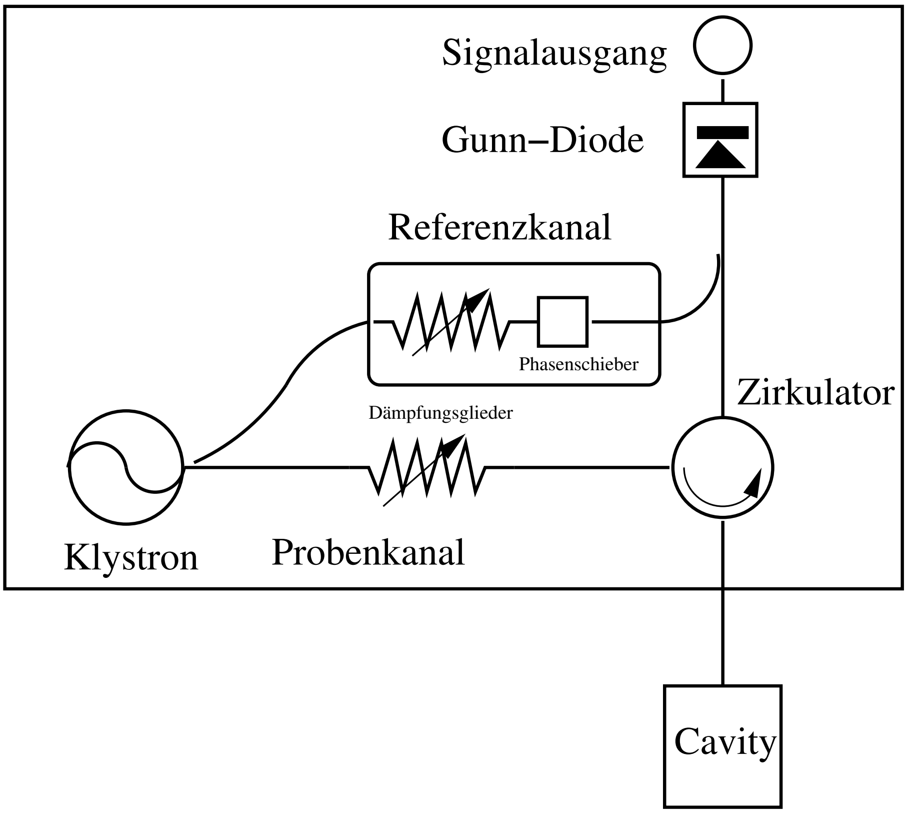


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau des Elektron-Spin-Resonanz Spektrometers.

Im Probenkanal führt der Weg der Mikrowellen über ein Dämpfungsglied und einen Zirkulator weiter bis zur Cavity. Dort wird bei Resonanz die Mikrowellenstrahlung bis auf einen geringen Teil absorbiert. Durch die Mikrowellenabsorption ändert sich die reflektierte Mikrowellenleistung, die über den Zirkulator zum Mikrowellendetektor, der Gunn-Diode, gelangt. Aufgabe des Zirkulators ist es, nur die direkt von der Cavity reflektierte Mikrowellenstrahlung an die Gunn-Diode gelangen zu lassen und so die Signalstärke zu messen.

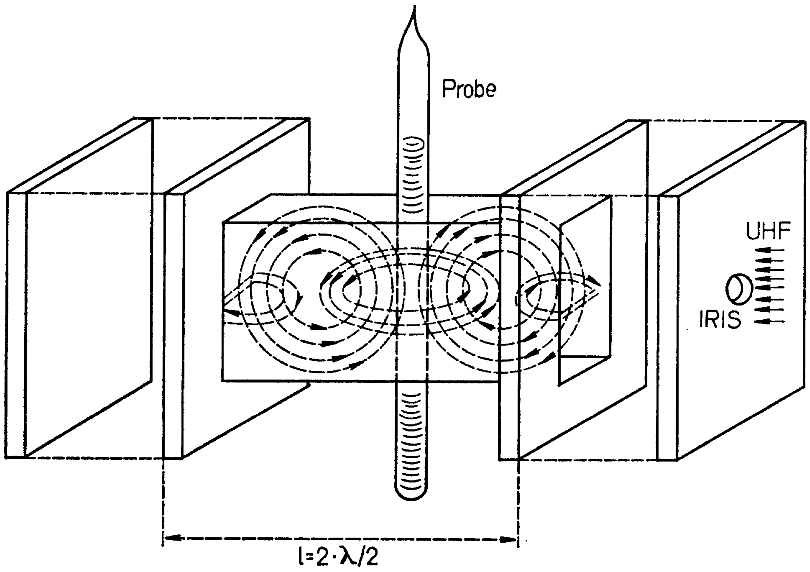


Abbildung 4.9: Schematischer Aufbau einer ESR-Cavity. Das Bild zeigt den Innenraum des Hohlraumresonators mit den elektrischen und magnetischen Feldstärken einer stehenden Welle.

Der Mittelpunkt eines ESR-Spektrometers ist die Cavity, die sich im Zentrum eines großen Helmholz-Spulenpaares befindet. Die Innenabmessungen der Cavity betragen ungefähr 6x2x3 cm^3 (s. Abb. 4.9). Die Abmessungen der Cavity sind so gewählt, dass sich in ihr bei einer Frequenz von 9,5 GHz eine stehende Welle ausbildet. Aus den Abmessungen der Cavity folgt, dass es sich um eine T_{201}Cavity handelt.

4.2.4 Auswertung des ESR-Signals

Dem von außen angelegten Magnetfeld, das bei einer Messung kontinuierlich einen einstellbaren Magnetfeldbereich durchläuft, ist ein mit 50 kHz moduliertes Magnetfeld überlagert, dessen Amplitude variabel ist. Mit der Frequenz der Magnetfeldmodulation erfolgt eine Umbesetzung der elektronischen Energieniveaus, insofern die Magnetfeldstärke sich im Bereich einer Absorptionskurve befindet. Dadurch wird nicht die Höhe der Mikrowellenabsorption, sondern die Stärke der Absorptionsänderung bestimmt. Es wird also die Steigung der Absorptionskurve ermittelt, was einer mathematischen Ableitung entspricht. Dieses Verfahren macht besonders empfindliche ESR-Messungen möglich.

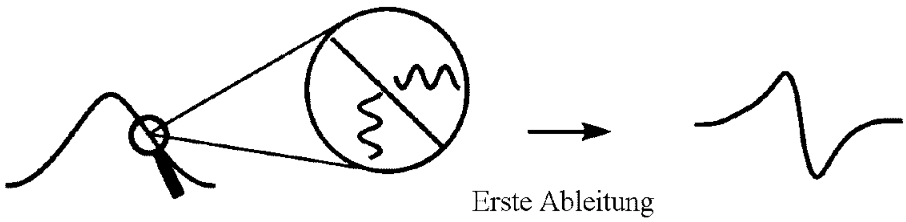


Abbildung 4.10: Bildung des Mess-Signals durch Differenzierung des Absorptionssignals.

Die absorbierte Mikrowellenleistung steht in direktem Zusammenhang zur Gesamtzahl der in der Probe befindlichen ungepaarten Spins und Bahndrehimpulse. Die Fläche S der ESR-Integralmessung ist gegeben durch:

$$S = \int_{\nu=0}^{\infty} P \cdot d\nu \tag{4.19}$$

P steht für die in Abhängigkeit von der Frequenz ν absorbierte Mikrowellenleistung. Für sie gilt folgende Gleichung [Pryor74] mit der Linienformfunktion f (s. Kap. 4.2.2):

$$P = \frac{1}{16} \cdot g_S^2 \cdot B_1^2 \cdot f(\nu - \nu_0) \cdot \frac{Nh^2\nu\nu_0}{2kT} \tag{4.20}$$

B_1 ist die Amplitude des magnetischen Mikrowellenfeldes, welches senkrecht zum von außen angelegten statischen Magnetfeld B_0 schwingt, und die bei ν_0 ihr Maximum erreicht.
Für die Linienformfunktion $f(\nu - \nu_0)$ gilt:

$$\int_{\nu=0}^{\infty} f d\nu = 1 \tag{4.21}$$

Die Linienformfunktion wurde aufgrund der Energieunschärfe eingeführt. Die Unschärfe sorgt dafür, dass sich eine Absorptionslinie immer über einen Magnetfeldbereich erstreckt. Der Linienformfaktor lässt sich in der Regel durch eine Gauß- oder Lorentz-Funktion annähern (s. Kap. 4.2.2).
Aus Gleichung 4.18 folgt nun, dass die Fläche unter der Absorptionskurve proportional zur Anzahl N der in der Probe enthaltenen ungepaarten Spins ist (s. Abb. 4.11).

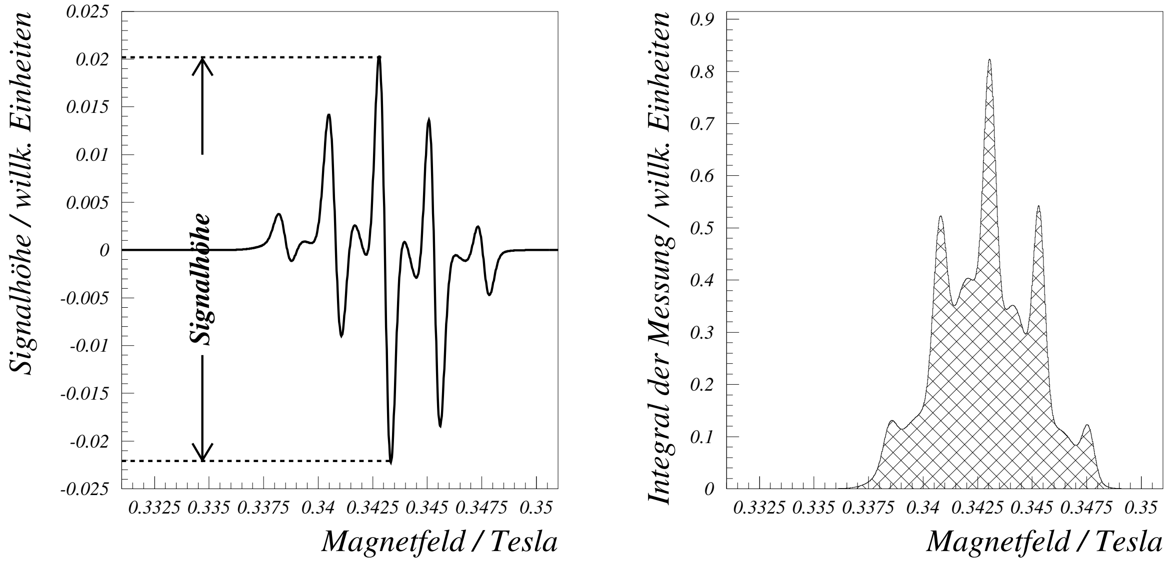


Abbildung 4.11: Dargestellt ist das PMMA-9-Linien-Spektrum. In das Mess-Signal (linkes Bild) ist der Abstand der Signalspitzen eingezeichnet, die zur Bestimmung einer Peak to Peak-Messung (s. Text) herangezogen werden. Das Mess-Signal ist die Ableitung des Absorptionssignals (rechtes Bild) (Zusammensetzung s. Abb 4.7). Beide Messgrößen, der Peak to Peak-Abstand und die Fläche der Absorptionskurve, sind ein Maß für die in der Probe enthaltenen ungepaarten Spins, also ein Maß für die Anzahl der Radikale. Vom Material unabhängige Vergleiche der Radikalkonzentrationen sind aber nur bei vorheriger Kalibration möglich.

Nun wird bei einer ESR-Messung nicht die Absorptionskurve direkt gemessen, sondern die Ableitung der Absorptionskurve. Für eine mathematische Beschreibung der gemessenen Kurven werden also die Absorptionskurven gesucht, deren Ableitung das gemessene Signal widerspiegeln. Als Beispiel für dieses Verfahren sei hier die Reproduktion des PMMA-9-Linien-Radikals (s. Abb. 4.11) angeführt.
Da sich aufgrund unterschiedlicher Probengeometrien die Resonanz-Frequenz ν_{C_0} der Cavity leicht ändern kann, verschiebt sich gleichzeitig das Spektrum bezüglich des Magnetfeldes B (s. Gl. 4.7). Dies macht einen Vergleich der Spektren schwierig. Ich möchte stattdessen den **g-Faktor** als Abszisse für die folgenden Betrachtungen von ESR-Spektren einführen:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B} \tag{4.22}$$

Die Auswertung des ESR-Signals kann auf zwei Arten erfolgen: Zum einen ist die Höhe des Mess-Signals proportional zur Anzahl der in der Probe enthaltenen Radikale. Zum anderen ist das Integral der Absorptionskurve, welches gleichbedeutend ist mit dem zweiten Integral des Mess-Signals, proportional zur Radikalkonzentration in der Probe. Für das Ermitteln der Radikal-Konzentration aus der Signalhöhe wird eine sogenannte „Peak to Peak“-Messung durchgeführt. Man bestimmt aus dem Mess-Signal die Differenz der Signalhöhen zweier Signalspitzen (s. Abb. 4.11). Diese Signalspitzen müssen nicht die absoluten Maxima des Signals sein, sondern auch lokale Maxima können von Interesse sein. Dadurch bietet die Peak to Peak-Messmethode den Vorteil, dass nicht über den gesamten Magnetfeldbereich des Signals gemessen werden muss. Zudem wird das Ergebnis einer Messung weniger durch störendes Rauschen beeinträchtigt als mit der im folgenden beschriebenen Integralmethode.

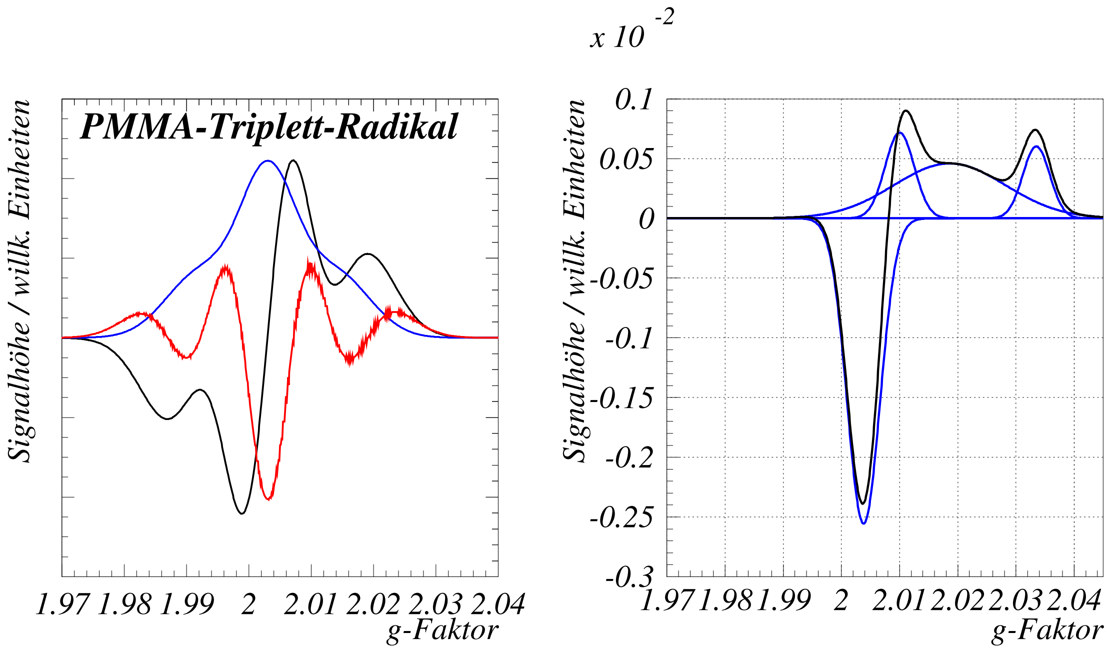


Abbildung 4.12: Linkes Bild: erste (schwarz) und zweite (rot) Ableitung des Absorptionssignals (blau).
Rechtes Bild: Im Falle des PMMA- und Polystyrol-Peroxids lässt sich das gesamte Signal (schwarz) mit Hilfe von 4 Gauß-Kurven (blau) nähern.

Integriert man das Mess-Signal numerisch zweimal auf (s. Abb. 4.11), so erhält man mit der zweiten Integration ein Maß für die Anzahl der in der Probe enthaltenen Radikale. Die Integration liefert nur korrekte Ergebnisse, wenn das Mess-Signal genau an der Null-Linie ausgerichtet wird. Sie ist aber für die rekonstruierten ESR-Absorptionen anhand von Gauß-Kurven eine geeignete Methode zur Bestimmung relativer Radikalkonzentrationen.
Befindet sich in einer zu untersuchenden Probe mehr als eine Radikalsorte, so kann es durch Überlagerung der Mess-Signale schwierig sein, zu erkennen aus wievielen Absorptionen sich das gemessene Signal zusammensetzt. Die Anzahl der Absorptionslinien und deren Intensität zueinander kann Informationen über die Struktur oder die Zu-

sammensetzung der untersuchten Stoffe liefern.
Eine Unterscheidung der einzelnen Absorptionskurven kann durch das Differenzieren des Mess-Signals geschehen. Die dabei entstehenden Signalspitzen befinden sich genau zwischen den Peaks des Mess-Signals und damit im Intensitätsmaximum der Mikrowellenabsorption (s. Abb. 4.12, linkes Bild). Die Peaks der Absorptionskurven selbst und die Peaks der zweifachen Ableitungen der Absorptionen befinden sich gegenüber der Magnetfeldstärke an der gleichen Position mit entgegengesetztem Vorzeichen. Das Maximum der zweiten Ableitung ist allerdings schärfer. Bei Überlagerung von Absorptionen treten die Absorptionsmaxima klarer hervor.
Für manche der gemessenen Signale lässt sich keine gaußförmige Absorptionskurve finden. Dieses Phänomen tritt insbesondere bei Festkörpern wie unseren Polymeren auf. Ein Beispiel dafür ist das Polystyrol-Peroxid-Radikal (s. Abb. 4.12; rechtes Bild). Die Form des Radikals lässt sich nur mit Hilfe einer Summe von Gauß-Funktionen annähern. Dabei beschreiben die Gauß-Funktionen direkt das gemessene Signal und nicht die Ableitung der Gauß-Funktionen.

4.2.5 Bestimmung der Messparameter

Für die ESR-Spektroskopie ist es nötig, den optimalen Arbeitspunkt des ESR-Spektrometers speziell für die zu untersuchenden Materialien festzulegen.

a. Konversionszeit (CT)

b. Zeitkonstante (TC)

c. Mikrowellenleistung (MWP)

d. Modulationsamplitude (MDA)

Diese Größen ergeben sich aus der Funktionsweise der ESR-Spektroskopie. Dieser Satz von Parametern ist für jedes zu untersuchende Material neu zu bestimmen.

4.2.5.1 Konversionszeit und Zeitkonstante

Die Konversionszeit CT ist die Messzeit pro angesteuertem Magnetfeldpunkt. Die CT ist allgemein kein Parameter, der an der gemessenen Signalform und den damit verbundenen zu messenden Größen etwas ändert. Einzig die Signalqualität verbessert sich mit $\sqrt{CT}$.
Die Zeitkonstante TC gibt an, über welche Zeit der Signalausgang der Gunn-Diode gemittelt wird. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses kann auf Kosten der Signalauflösung die TC größer gewählt werden als die CT. Einziger Vorteil ist die Ersparnis von Messzeit.

4.2.5.2 Mikrowellenleistung

Die Wahl der Mikrowellenleistung spielt bei den meisten zu untersuchenden Materialien eine Rolle, da von einem bestimmten Betrag an das Spinsystem nicht mehr in der Lage ist, die ihm zugeführte Energie an das Molekülgitter abzugeben. Die unter Resonanzbedingungen durch das eingestrahlte Magnetfeld angestrebte Gleichbesetzung der beiden m_s -Niveaus kann so nicht mehr kompensiert werden. Die Folge ist ein Intensitätsverlust des ESR-Signals.

4.2.5.3 Modulationsamplitude

Die Ableitung der Absorptionskurve für das Mess-Signal (s. Abb. 4.11) wird nur korrekt gebildet, wenn die Modulationsamplitude klein ist im Vergleich zur Breite des Mess-Signals. Wird die Modulationsamplitude zu groß gewählt, werden Änderungen des Absorptionssignals nicht als solche erkannt und es kommt zu einer Deformation des Mess-Signals (s.Abb. 4.13). Andererseits steigt die Empfindlichkeit der Messung proportional

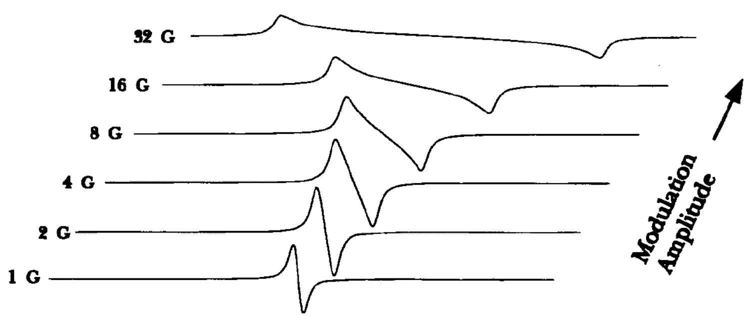


Abbildung 4.13: Veränderung des Mess-Signals durch eine zu große Modulationsamplitude.

zur Höhe der Modulationsamplitude. Das bedeutet, dass die Modulationsamplitude so groß wie möglich gewählt werden sollte, ohne das Mess-Signal zu deformieren, damit auch geringe Radikalkonzentrationen genau bestimmt werden können. Zu hohe Modulationsamplituden hingegen verfälschen zunehmend die „wahre" Signalhöhe. Die Auswertungen der Signalstärke durch Integralbestimmung sind unempfindlicher gegenüber einer Verfälschung des Signals durch zu hohe Modulationsamplituden als Peak to Peak-Messungen. Dies liegt daran, dass sich die Fläche unter der verbreiterten Kurve nicht ändert.
Für die Bestimmung der optimalen Modulationsamplitude einer Peak to Peak-Messung sollte ein linearer Zusammenhang zwischen der Signalhöhe und der Modulationsamplitude bestehen. Nur so kann gewährleistet werden, dass die Signalform nicht verfälscht wird.

Kapitel 5

Radikale der untersuchten Materialien

5.1 Radikale im PMMA

Durch die Wirkung ionisierender Strahlung auf PMMA (s. Abb. 2.8) kommt es über Seitenkettenbrüche zum Hauptkettenbruch des Polymers (s. Abb. 2.9). Der Bruch der Hauptkette bildet ein Radikal, welches wir in Anlehnung an sein ESR-Spektrum als 9-Linien-Radikal bezeichnen (s. Abb. 5.1). Es wird angenommen, dass das 9-Linien-Radikal durch die radikalische Bruchstelle der PMMA Hauptkette gebildet wird. Somit ist die Intensität des 9-Linien-Spektrums ein Maß für die Anzahl der Hauptkettenbrüche im PMMA.

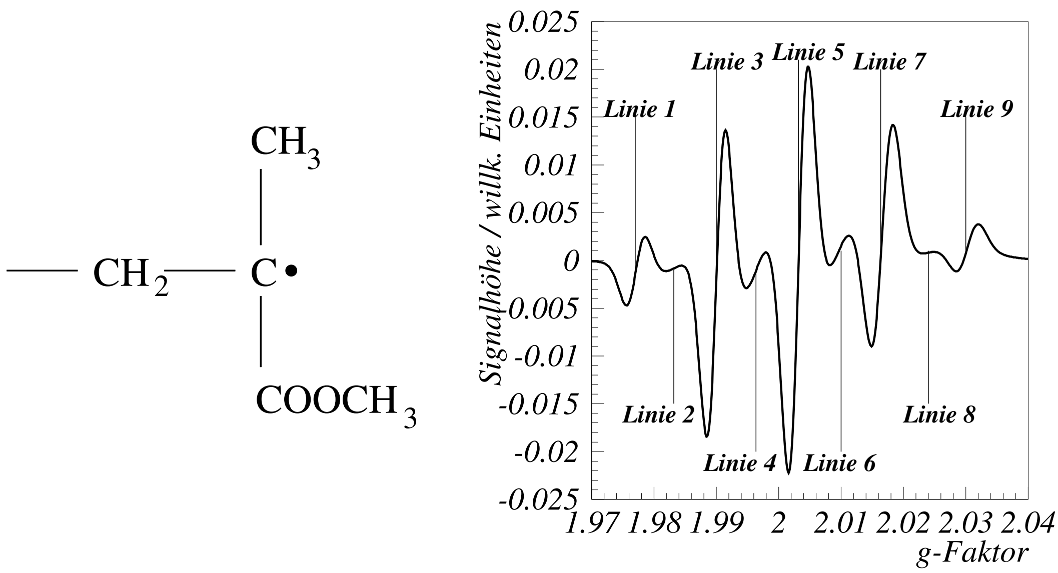


Abbildung 5.1: Struktur des PMMA 9-Linien-Radikals

Das Zustandekommen des 9-Linien-Spektrums gibt Anlass zu Spekulationen. Das ESR-Spektrum eines Radikals ergibt sich anhand der umliegenden Kernspins und deren Magnetfelder, in denen sich das ungebundene Valenzelektron befindet (s. Kap. 4.2). Das Spektrum lässt auf zwei unterschiedliche Linienabstände schließen. Die Intensität der Linien eins, drei, fünf, sieben und neun (s. Abb. 5.1) stehen im Verhältnis 1:4:6:4:1 (s. Kap. A). Dies lässt auf ein Radikal schließen, bei dem sich ein Elektron im Magnetfeld von vier gleichwertigen Kernspins befindet (s. Abb. 4.6). Die Linien zwei, vier, sechs und acht haben fast symmetrische Intensitätsverhältnisse (1:3:3:1). Dies lässt auf ein Elektron im Magnetfeld dreier gleichwertiger Kernspins schließen. Somit scheint das 9-Linien-Spektrum eine Überlagerung zweier Spektren zu sein.
Schaut man sich das Radikal an (s. Abb. 5.1, linkes Bild), so lässt sich ein Quartett durch die CH_3-Gruppe des $COOCH_3$ erklären. Der Quintett-Anteil würde gebildet werden durch die gegenüberliegende CH_3-Gruppe und ein benachbartes Wasserstoff-Proton (s. Abb. 5.3). Somit stellt sich das 9-Linien-Radikal praktisch als Überlagerung zweier Radikalanteile dar. Dabei befindet sich das offene Valenzelektron nicht gleichzeitig im Magnetfeld aller Kernspins. In diesem Fall wäre ein Spektum aus $4 \cdot 5 = 20$ Absorptionslinien zu erwarten.
Es wird angenommen [Geu73], dass der radikalische Hauptkettenbruch des PMMA das vorgestellte 9-Linien-Spektrum besitzt. Die Annahme, dass es sich um eine Überlagerung zweier oder mehrerer verschiedener Radikale handelt, hätte sich unter bestimmten Bedingungen in unterschiedlichen Konzentrationen der Radikale manifestieren müssen. Dies hätte zu einer Verschiebung der relativen Linienintensitäten geführt. So etwas wurde jedoch nicht beobachtet. Somit gilt es als ziemlich sicher, dass es sich nur um ein Radikal handelt.

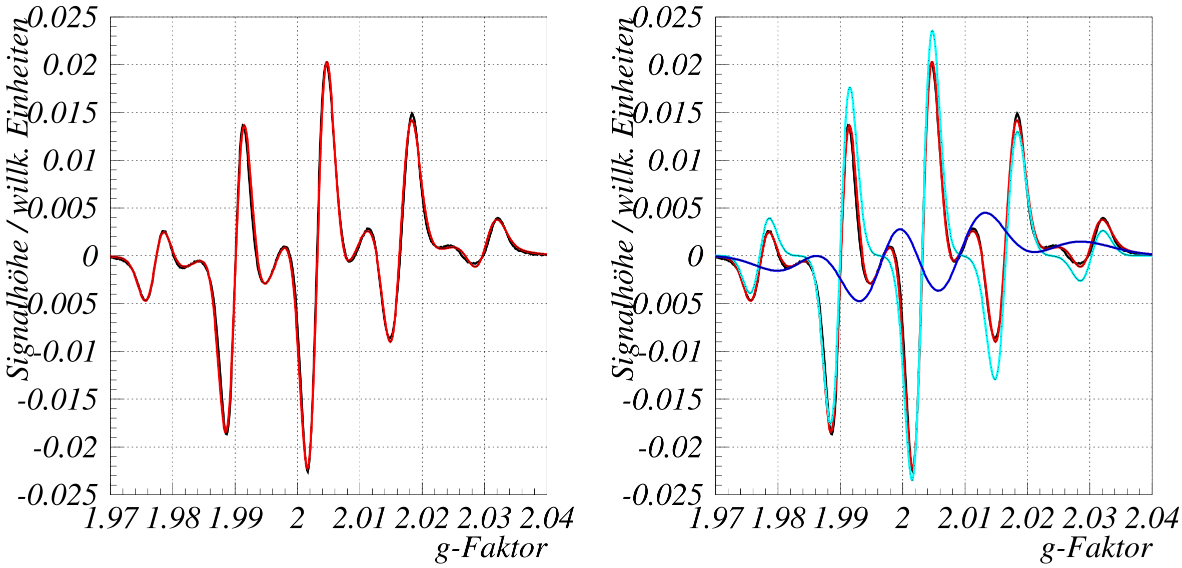


Abbildung 5.2: Linkes Bild: Vergleich von gemessenem (schwarz) und aus Qintett und Quartett rekonstruiertem 9-Linien-Spektrum (rot).
Rechtes Bild: Bestandteile des 9-Linien-Spektrums. Quartett (blau) und Quintett (cyan). Beide zusammen ergeben das bekannte 9-Linien-Spektrum (rot).

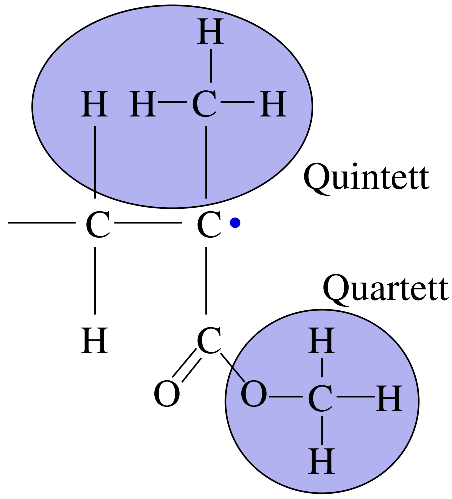


Abbildung 5.3: Elektronen-Verteilung des PMMA-9-Linien-Radikals

Tatsächlich lässt sich das Spektrum sehr gut als Überlagerung eines Quartett-[1] und eines Quintett-Spektrums (s. Abb. 5.2, rechtes Bild) darstellen. Diese beiden Spektren überlagen sich zu einem 9-Linien-Spektrum (s. Abb. 5.2, linkes Bild). Die Überlagerung dieser beiden Spektren liefert exakt das gemessene Spektrum einer mit 900 Gy bestrahlten Probe. Bestrahlungsquelle war eine 100 kV Röntgenröhre (s. Kap. 3.1.3). Die Parameter für die Spektren finden sich in Kapitel A. Bereits in den Untersuchungen von Ten Bosch [Ten72] wurde gezeigt, dass dieses Radikal auch ohne Sauerstoff abgebaut wird und dass dabei ein optischer Schaden aufgebaut wird. Damals wurde der Schluss gezogen, dass der Abbau des 9-Linien-Radikals zur Bildung eines permanenten optischen Schadens führt. Das 9-Linien-Radikal und damit der Hauptkettenbruch werden initiiert durch den Bruch einer Seitenkette (s. Kap. 2.3). Durch Migration und Disproportionierung entsteht aber nicht nur das 9-Linien-Radikal. In den Untersuchungen von [Geu73] konnten insgesamt sechs Radikale im PMMA nachgewiesen werden.

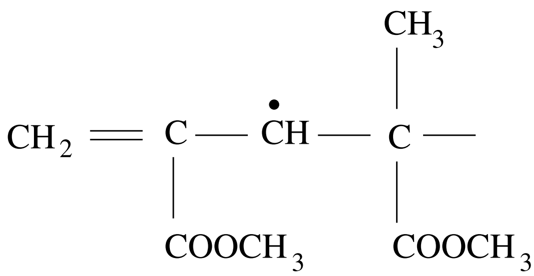


Abbildung 5.4: Struktur eines Radikals in PMMA, welches sich als Quartett bei der ESR-Spektroskopie darstellt. Das Radikal ist bei Raumtemperatur nicht mehr nachweisbar.

Bei [Geu73] erfolgten Bestrahlung und erste Messungen bei $77K$. Das Ergebnis der ESR-Spektroskopie ist eine Überlagerung der Spektren aller entstandenen Radikale. Mit steigender Temperatur rekombinieren die verschiedenen Radikale unterschiedlich schnell, so dass bestimmte Radikale nur bis zu bestimmten Temperaturen nachweisbar waren. Aus diesen Untersuchungen ließen sich die Spektren der Radikale durch Bestimmung der Differenz der gemessenen Spektren bei jeweils zwei Temperaturen ermitteln. Bei Erhöhung der Temperatur von 77 auf $100K$ rekombinierte ein Radikal besonders stark, welches bei der ESR-Spektroskopie das Spektrums eines Tripletts besitzt – das sogenannte Triplett-Radikal – und nach Erhöhung von 270 auf $300K$ erkannte man das Spektrum eines Dubletts – das Dublett-Radikal .
[Sc98] hat aus seinen Untersuchungen gefolgert, dass es bei Raumtemperatur neben

[1] Dieses Spektrum hat nichts mit dem Quartett-Spektrum zu tun, welches durch das Radikal in Abb. 5.4 gebildet wird.

dem 9-Linien-Radikal noch vier weitere Radikale geben sollte. Zwei davon bilden ein Triplett-Spektrum, ein Radikal bildet ein Dublett-Spektrum und ein fünftes ein Quartett-Spektrum (Radikal-Struktur s. Abb. 5.4).

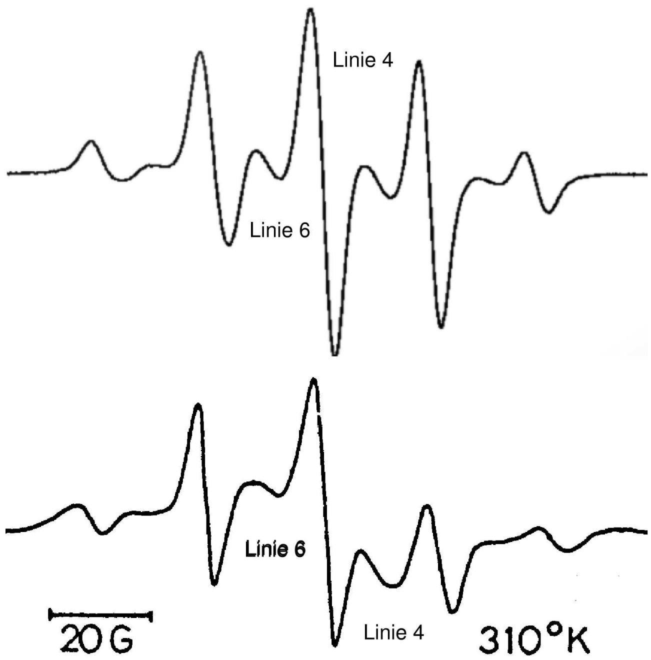


Abbildung 5.5: Oben: das Spektrum des 9-Linien-Radikals gemessen nach 900 Gy Röntgen Bestrahlung.
Unten: das Spektrum des 9-Linien-Radikals gemessen von[Geu73].
Geusken und David ordneten diesem Spektrum nur das Radikal in Abb. 5.2 zu. Die Linien 4 und 6 sind gegenüber dem oberen Bild in der Signalhöhe stark verschoben. Es muss sich folglich um ein aus mehreren Radikalen zusammengesetztes Spektrum handeln.

[Sc98] hat gezeigt, dass mit 17 kGy γ-bestrahltes PMMA sein ESR-Spektrum zeitlich ändert, wenn die Proben erwärmt werden. Dies deutet auf unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Radikale hin. Die Ausgangsspektren von [Sc98] und das Spektrum von [Geu73] bei 310 K sind annähernd identisch. Diese Spektren weisen eine Verschiebung insbesondere der 4. und 6. Linie des ESR-Spektrums im Vergleich zum Spektrum der mit 900 Gy bestrahlten Probe auf (s. Abb. 5.5).
Die Verschiebung der Linien des ESR-Spektrums gegeneinander kann zwei Ursachen haben. Zum einen kann es zur Umwandlung von einem Radikaltyp zu einem anderen kommen. Dies bedeutet die Verringerung der Konzentration einer Radikalspezies zu Gunsten einer anderen Radikalspezies. Wir bezeichnen dies als Build-up-Prozess. Außerdem können sich zwei Radikale gegenseitig neutralisieren. Auch durch diesen Prozess

können sich die Konzentrationsverhältnisse der Radikale zueinander verändern (s. Kap. 2.3).
Da nur die Linien 4 und 6 im Wesentlichen von der Änderung des Spektrums betroffen sind, nicht aber die Linien 2 und 8, die ebenfalls zum Quartett gehören, kann es sich nicht um eine Änderung der Verhältnisse der Radikalanteile handeln, die das 9-Linien-Radikal bilden. Vielmehr muss es sich um weitere Radikale handeln, die bei Dosen von 900 Gy oder weniger noch nicht oder nur in Mengen vorkommen, die für uns nicht nachweisbar sind. Nach höheren Bestrahlungsdosen erkennt man (hier $8.19 \cdot 10^{14} \frac{n}{cm^2} \approx 30$ kGy Gesamtdosis), dass sich das ESR-Spektrum verändert (s. Abb. 5.6). Es erfolgt eine Verschiebung der Linien 4 und 6 gegenüber dem Spektrum, dass nach einer Dosis von 900 Gy direkt nach Bestrahlung gemessen wurde. Das bei höheren Dosen gemessene Spektrum kann somit nicht allein, wie [Geu73] vermutete, auf das 9-Linien-Radikal zurückzuführen sein.

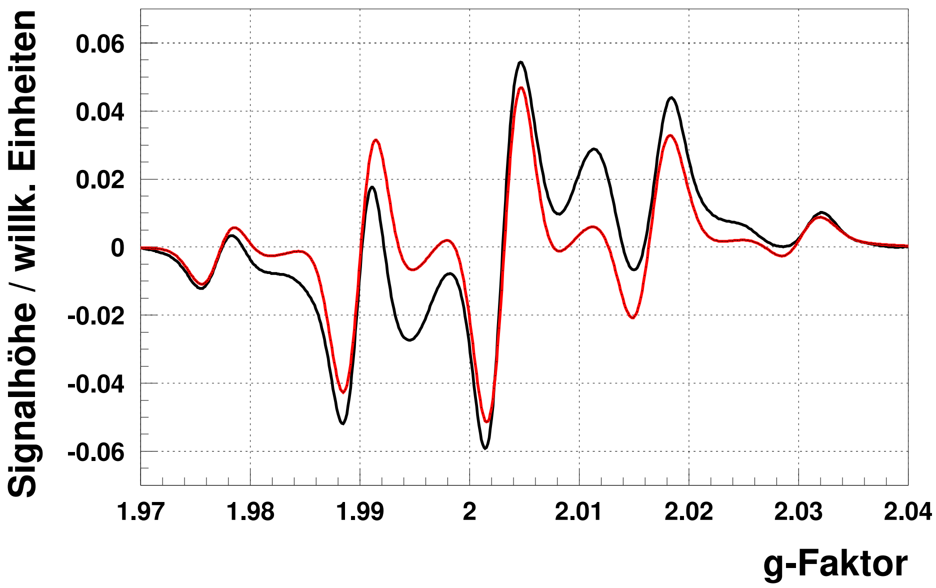


Abbildung 5.6: Die schwarze Kurve zeigt hier die Messung einer mit $8.19 \cdot 10^{14} \frac{n}{cm^2}$ bestrahlten Probe zu sehen. Es wird deutlich, dass nicht allein das 9-Linien-Radikal (rot) für das gemessene Spektrum verantwortlich sein kann. Es ist die gleiche Verschiebung von Linie 4 und 6 wie bei [Geu73] auszumachen.

Unsere Untersuchungen, die alle bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, zeigen, dass sich die gemessenen Spektren für Dosen bis ca. 30 kGy auf drei Radikale zurückführen lassen (s. Kap. B). Das von [Sc98] prognostizierte Quartett (s. Abb. 5.4) konnte bei Raumtemperatur nicht nachgewiesen werden.
Die Spektren lassen sich durch Differenzbildung von Mess-Spektren zu verschiedenen Zeiten nach Bestrahlung rekonstruieren, da die Ausheilung der Radikale nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit erfolgt (s. Kap. 6.1.2). Die gemessenen

Spektren lassen sich darstellen als Ableitung der Summe von drei (Triplett) bzw. zwei (Dublett) gaußförmigen Absorptionskurven.
Bis zu einer Dosis von 30 kGy lässt sich das gemessene Spektrum sehr gut als Überlagerung des 9-Linien-, des Triplett- und des Dublett-Spektrums darstellen (s. Kap. B). Erst bei größeren Dosen wird die Anpassung mit nur drei Radikalen schwierig. Man erkennt im Laufe der Ausheilung zusätzlich ein Singulett, welches seinen Ursprung im $\bullet COOCH_3$ -Radikal haben könnte [Geu73]. Das dazugehörige Spektrum ist in Abb. 5.9 dargestellt. Dieses Radikal wurde in Messungen mit $2,4 \cdot 10^{15} \frac{n}{cm^2} \approx 90$ kGy Gesamtdosis sichtbar. Über den Ausheilverlauf lässt sich aufgrund der geringen Signalintensität wenig sagen. Das $\bullet COOCH_3$-Radikal ist nach vollständiger Eindiffusion von Sauerstoff in die Probe nicht mehr nachweisbar.
Liegt die Bestrahlung nur wenige Stunden zurück, so lässt sich auch noch das $\bullet CHO$-Radikal finden (s. Abb. 5.9). Das Radikal zeigt sich im ESR-Spektrum durch einen extrem hohen Linien-Abstand von 130 Gauß. Das Radikal wird schnell abgebaut und ist deshalb wenige Tage nach der Bestrahlung nicht mehr nachweisbar.
Im Unterschied zu früheren Untersuchungen, wie z.B. [Geu73], konnte gezeigt werden, dass bei Raumtemperatur das Singulett-Radikal und das Triplett-Radikal noch nachweisbar sind. Das bedeutet insbesondere, dass das Triplett-Radikal, welches oberhalb von $100K$ in bestrahltem PMMA nicht mehr vorhanden sein sollte, auch bei Raumtemperatur noch eine entscheidende Rolle spielt.

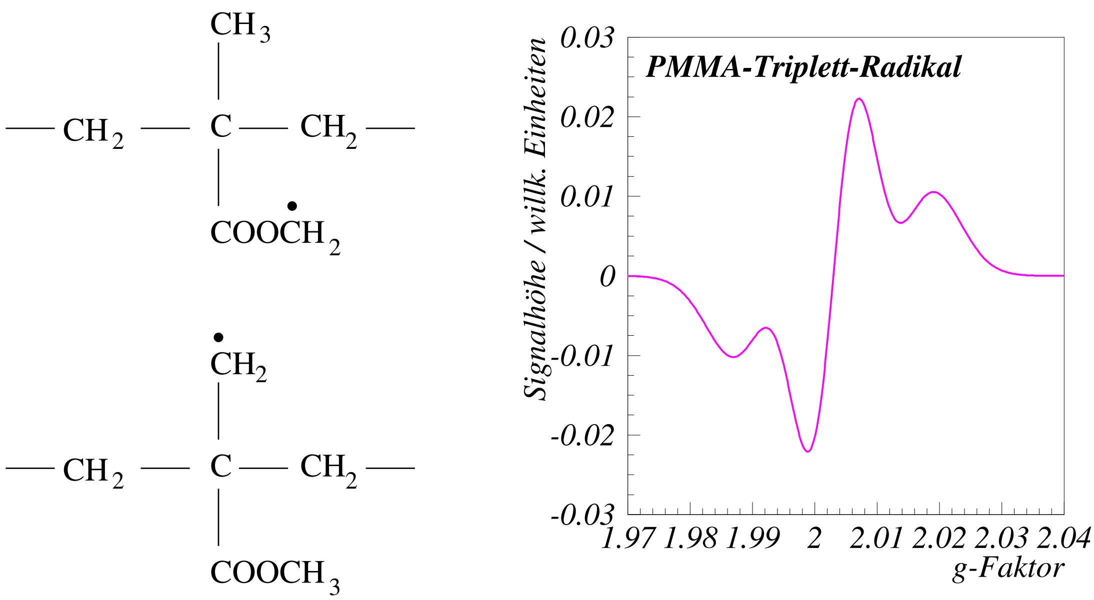


**Abbildung 5.7: Links: Radikal(e), die für das Triplett-Spektrum im PMMA verantwortlich sind.
Rechtes Bild: Mit Hilfe von drei abgeleiteten Gauß-Kurven dargestelltes ESR-Spektrum des PMMA Triplett-Radikals**

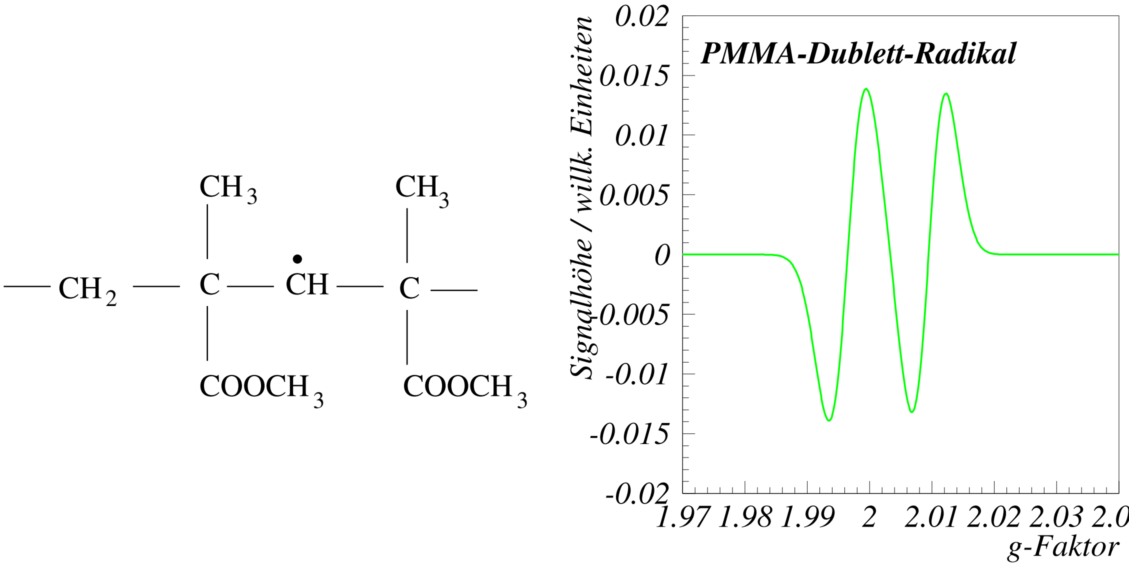


Abbildung 5.8: Das linke Bild zeigt ein Radikal, dessen Spektrum sich bei ESR-Untersuchungen als Dublett darstellt. Tritt dieses Radikal am Ende einer Polymer-Kette auf (s. Abb. 5.4), so sollte sich als resultierendes Spektrum ein Quartett ergeben. Diese konnte jedoch in unseren Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

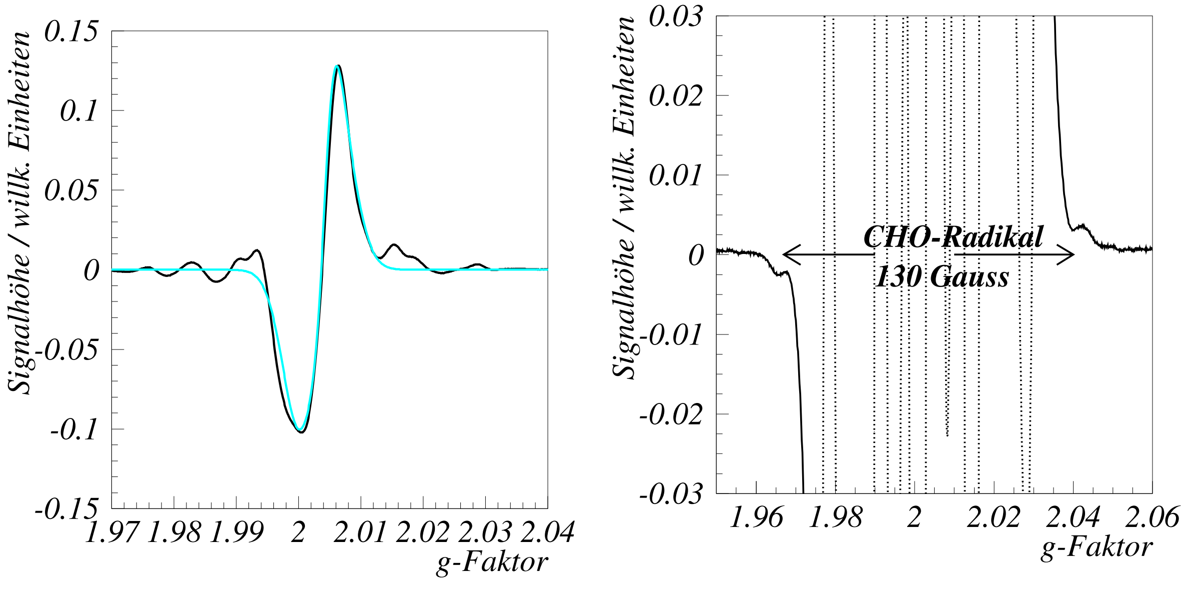


Abbildung 5.9: Linkes Bild: Das vierte im PMMA gefundenes Radikal ist wahrscheinlich das •$COOCH_3$-Radikal. Bei der ESR-Spektroskopie zeigt es sich als ein Singulett (zyan), wobei das schwarze Spektrum durch Differenzbildung des gemessenen Spektrums, sowie eines Spektrums, das aus 9-Linien- (14,4%), Dublett- (20,9%) und Triplett-Radikal (64,7%) besteht, hervorgeht.
Rechtes Bild: Das fünfte Radikal, welches im PMMA bei Raumtemperatur zu finden ist, ist das •CHO-Radikal. Die Messung erfolgte ca. 6 h nach Bestrahlung mit einer γ-Dosis von 30 kGy.

5.2 Radikale im Polystyrol

Polystyrol hat als Ausgangsmaterial für Plastik-Szintillatoren im Detektorbau der Hochenergiephysik eine große Bedeutung. Das Material ist sehr unempfindlich gegenüber ionisierender Strahlung. Außerdem werden die radikalischen Absorptionszentren durch das schnelle Eindiffundieren von Sauerstoff rasch abgebaut.
Es wurden drei Radikale in reinem Polystyrol nachgewiesen. Das durch Strahlung am meisten produzierte Radikal ist das Benzyl-Radikal (s. Abb. 5.10). Es entsteht durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms von der Hauptkette des Polymers (s. Kap. 2.3). Das Benzyl-Radikal ist ohne Sauerstoff-Kontakt im Polystyrol bei Raumtemperatur sehr stabil. Eine vollständige Umsetzung dieses Radikals in nicht radikalische Produkte erfolgt im Wesentlichen erst nach Sauerstoff-Kontakt über die Bildung von Peroxid-Radikalen. Eine Erhöhung der Temperatur über $300K$ hinaus führt zum schnelleren Abbau des Benzyl-Radikals (s. Kap. 6.2.2). Das Benzyl stellt sich in der ESR-Spektroskopie als Triplett-Spektrum dar (s. Abb. 5.10). Das Triplett-Spektrum lässt sich als Summe der Ableitungen dreier Gaußkurven darstellen, die sich soweit überlagern, dass die einzelnen Absorptionslinien ineinander übergehen[2].

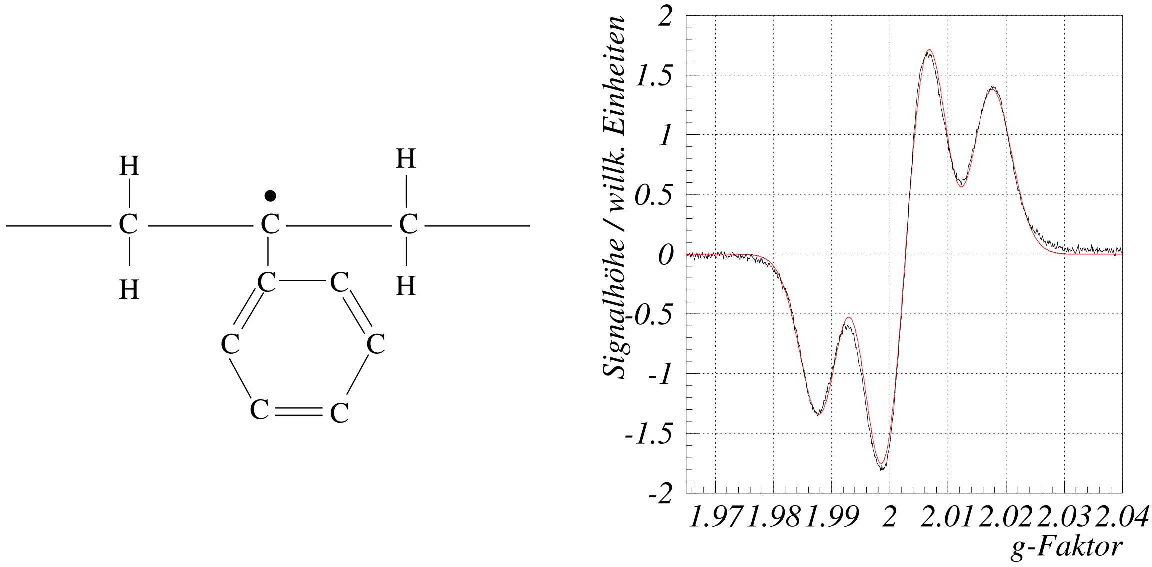


Abbildung 5.10: Struktur und Spektrum des Polystyrol Benzyl-Radikals.

[2]Das Spektrum ist dem PMMA-Triplett sehr ähnlich.

Neben dem Benzyl-Radikal findet sich in den ESR-Spektren ein Radikal, welches sich als Singulett darstellen lässt. Die Herkunft dieses Spektrums ist unbekannt. Möglich ist jedoch nach [Wal93] die Bildung aromatischer Ketone wie auch des Benzophenons (s. Abb. 5.11). [Geu78] hat nach Zugabe von Benzophenon zu Polystyrol die Bildung eines Singulett-Spektrums beobachtet, das er dem Benzophenyl-Radikal in Abb. 5.12 zuordnete. Die Bildung dieses Radikals könnte über das Benzyl-Peroxid (s. Kap. 6.2.2) stattfinden. Dabei vernetzt das Peroxid mit dem Benzol der Nachbar-Polymerkette. Ein Hinweis darauf zeigt sich darin, dass dieses Radikal nach Bestrahlung in Luft in größerer Konzentration gebildet wird.

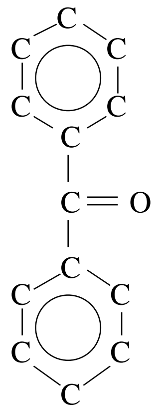


Abbildung 5.11: Chemische Struktur von Benzophenon

Das Radikal ist sehr stabil und auch nach Sauerstoff-Einfluss meist über Tage bis Wochen im Polystyrol nachweisbar. Nach sehr hohen Bestrahlungsdosen über 20 kGy und Bestrahlungen an Luft bleibt ein Teil des Radikals als „permanenter" Schaden im Material bestehen.

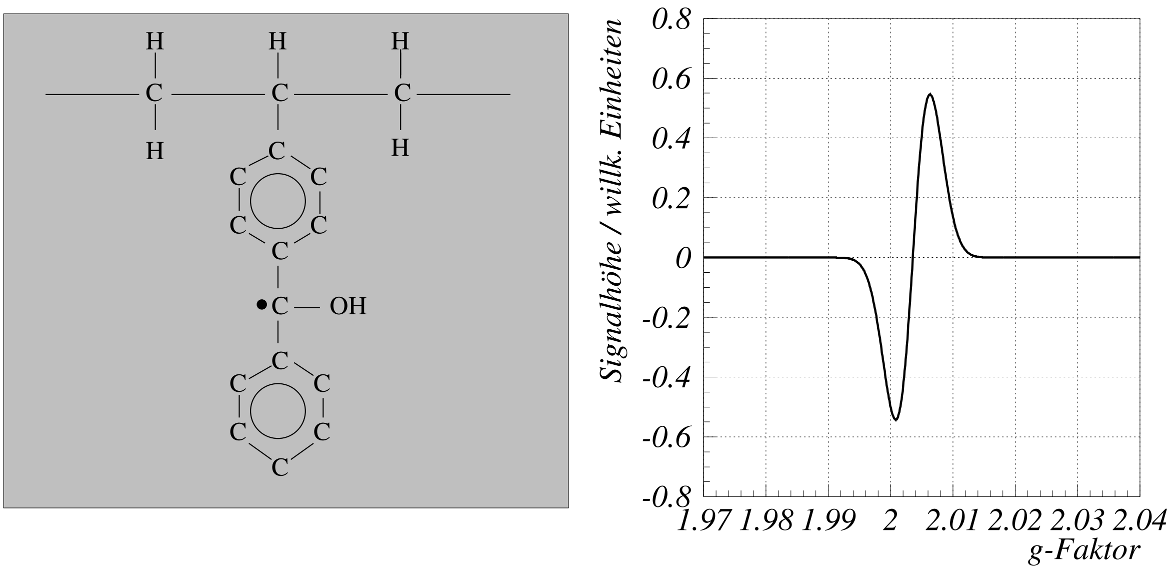


Abbildung 5.12: Spektrum des Polystyrol Benzophenyl-Radikals (PS-Singulett)

Erst nach Bestrahlung mit hohen Dosen ist das Cyclohexadienyl-Radikal nachweisbar (s. Abb. 5.13). Dabei wird das typische Benzyl-Radikal-Spektrum überlagert durch ein Spektrum, welches zahlreiche HFS-Aufspaltungen zeigt (s. Abb 5.14), deren Form und Linienabstände sich aber nicht exakt bestimmen lassen.

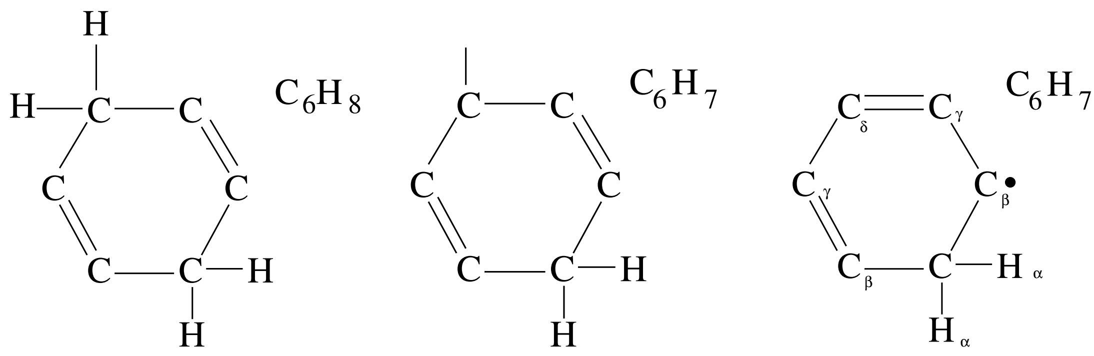


Abbildung 5.13: Cyclohexadien, Cyclohexadienyl, Cyclohexadienyl-Radikal

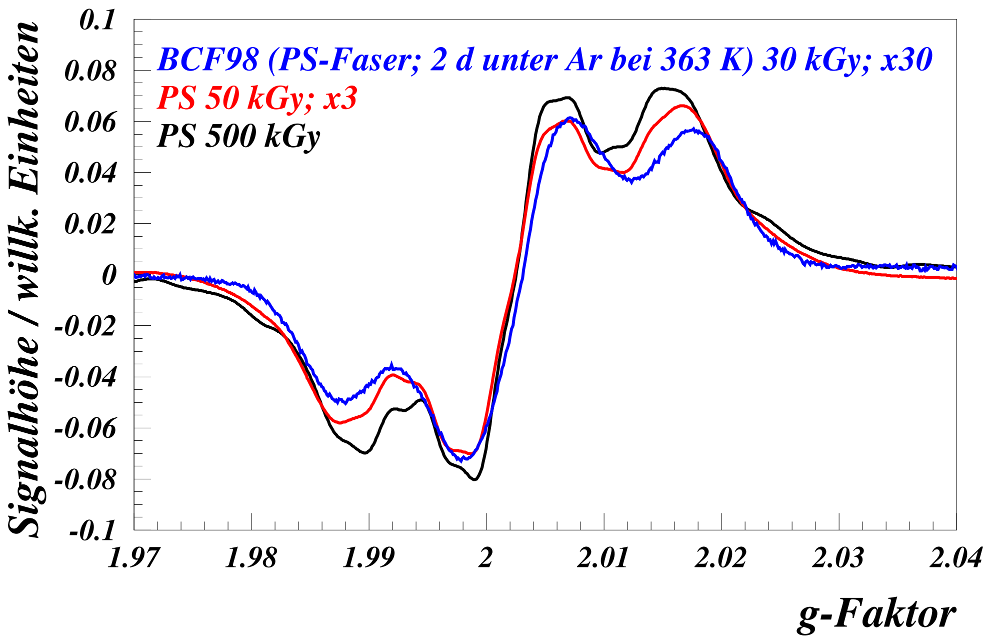


Abbildung 5.14: ESR-Spektren von Polystyrol, bestrahlt mit 30, 50 und 500 kGy. Deutlich sind die Unterschiede in der Linienform zu erkennen, die auf einen steigenden Anteil des Cyclohexadienyl-Radikals (s. Abb. 5.13) bei steigender Dosis hindeuten. Um die Unterschiede zu verdeutlichen wurden die Spektren unterschiedlich stark vergrößert (s. Legende im Bild)!

Da das Cyclohexadienyl-Radikal in bedeutend geringerem Maße produziert wird als das Benzyl-Radikal, ist es im ESR-Spektrum erst zu erkennen, wenn die Signalhöhe des Benzyl-Radikals in Sättigung geht [Har69]. Ein eindeutiges ESR-Spektrum lässt sich aus den hier vorgestellten Untersuchungen nicht ableiten. Stattdessen soll ein Vergleich mit einem am Computer simulierten Spektrum herangezogen werden (s. Abb. 5.15).

Dies geschah mit Hilfe des Programms “winsim”. Dieses Programm ist frei erhältlich und berechnet ein ESR-Spektrum auf Basis der Anzahl der Spins, der Linienabstände, der Linienbreite, der Modulationsamplitude und der Zeitkonstanten.

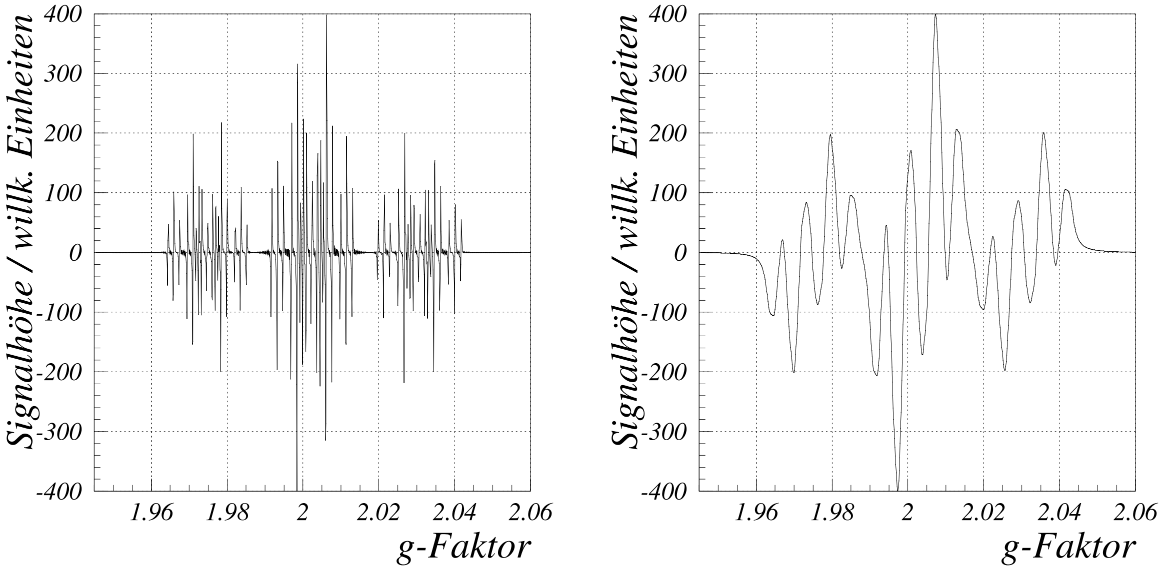


Abbildung 5.15: Linkes Bild: ESR-Spektrum des Cyclohexadienyl-Radikals. Das Spektrum wurde mit Hilfe des Simulationsprogramms „winsim” erstellt. Das Spektrum geht von einer Modulationsamplitude und einer Linienbreite von 0,1 Gauß aus. Die Parameter für den Linienabstand (s. Tab. 5.1) beziehen sich auf [Sch70].
Rechtes Bild: ESR-Spektrum des Cyclohexadienyl-Radikals bei einer Modulations-Amplitude von 3,19 Gauß und einer angenommenen Linienbreite von 2 Gauß.

Das gemessene Spektrum des Cyclohexadienyl-Radikals wäre abhängig von der Breite der einzelnen Absorptions-Linien und von der Modulations-Amplitude, mit der das Spektrum untersucht wird. Aufgrund der vier verschiedenen Linienabstände (s.Tab. 5.1), die durch die HFS-Wechselwirkung (s. Kap. 4.2) bedingt sind, wäre das resultierende ESR-Spektrum relativ komplex. Ein derartiges Spektrum ist in den von uns untersuchten Spektren nicht nachweisbar.
Geht man von einer realistischen Linienbreite von 2 Gauß und der bei den Messungen verwendeten Modulations-Amplitude von 3,2 Gauß aus (s. Abb. 5.15), rechtes Bild), so erkennt man deutlich von einander getrennte Absorptionlinien[3].
Die Nachweis des Cyclohexadienyl-Radikals erfolgt durch Vergleich der gemessenen ESR-Spektren unterschiedlich bestrahlter Polystyrol-Proben mit den simulierten Spektren. Das Spektrum einer mit 500 kGy in Argon bestrahlten Probe ist deutlich verändert

[3] Die angenommene Linienbreite von 2 Gauß soll hier nur die aus den Messungen angenommene Größenordnung wiedergeben. Dies ist nur eine Abschätzung. Aufgrund der verwendeten Modulations-Amplitude von 3,19 Gauß, spielt die reale Linienbreite bei dieser Betrachtung keine Rolle.

gegenüber einer mit 50 kGy bestrahlten Probe (s. Abb. 5.14). Man erkennt zwei Spektren unterschiedlicher Form und Intensität. Die bei 500 kGy sich neu bildenden Linien zeigen gute Übereinstimmung mit dem simulierten Spektrum des Cyclohexadienyl-Radikals.

Kohlenstoffatom	Linienabstand
C_α	47,71 G
C_β	8,99 G
C_γ	2,65 G
C_δ	13,04 G

Tabelle 5.1: Durch Wasserstoff-Protonen hervorgerufener Linienabstand nach [Sch70] des ESR-Spektrums des Cyclohexadienyl-Radikals.

Kapitel 6

Beobachtete Strahlenschäden

6.1 Strahlenschäden in PMMA

6.1.1 Optischer Strahlenschaden

Betrachtet werden hier vier auf PMMA basierende Materialien. Untersucht wurden zwei Sorten des klaren PMMA GS218 der Firma Röhm in Plattenform, einmal mit einer Dicke 5 mm und einmal mit 4,2 mm. Des Weiteren wurde GS233 4 mm untersucht und PMMA mit 30 ppm des Wellenlängenschiebers Y7 (2 mm), beide von der Firma Kuraray. Das zuletzt genannte Material soll im Weiteren nur mit Y7 bezeichnet werden.
Die Darstellung der Ausheilung der veränderlichen Strahlenschäden in PMMA wird anhand einer fraktionierten γ-Bestrahlung mit 30 kGy mit einer Dosisleistung von 2-3 kGy (Beiersdorf) vorgenommen. Der beobachtete Strahlenschaden kann eingeteilt werden in einen permanenten Schaden und in einen veränderlichen Schaden, der in diesem Kapitel untersucht werden soll (s. Kap. 6.1.6).
Bei Bestrahlungsdosen $D > 1kGy$ spielt der im Material gelöste Sauerstoff nur eine untergeordnete Rolle. Der gelöste Sauerstoff des in Luft gelagerten PMMA reicht nur aus, um die gebildeten Radikale nach Bestrahlung bis ca. 300 Gy zu oxidieren (s. Kap. 6.1.4).
Aufgrund der äußerst geringen Diffusions-Geschwindigkeit von Sauerstoff im PMMA findet ein Nachdiffundieren von O_2 in die Probe während der Bestrahlung praktisch nicht statt.
Die unterschiedlichen Stärken der Proben, die unterschiedlichen Hersteller und die beigemengten Farbstoffe und UV-Absorber sorgen bei den vier Materialien für grundsätzlich ähnliche Absorptionsspektren, die sich aber im Detail deutlich voneinander unterscheiden (s. Abb. 6.1 und Kap. B).
Das Absorptionsspektrum (s. Abb. 6.2) lässt sich in drei Wellenlängenbereiche einteilen, die sich in der Entwicklung des veränderlichen Schadens unterscheiden. Jeder Bereich wird jeweils durch ein Absorptionsband eines Radikals dominiert.

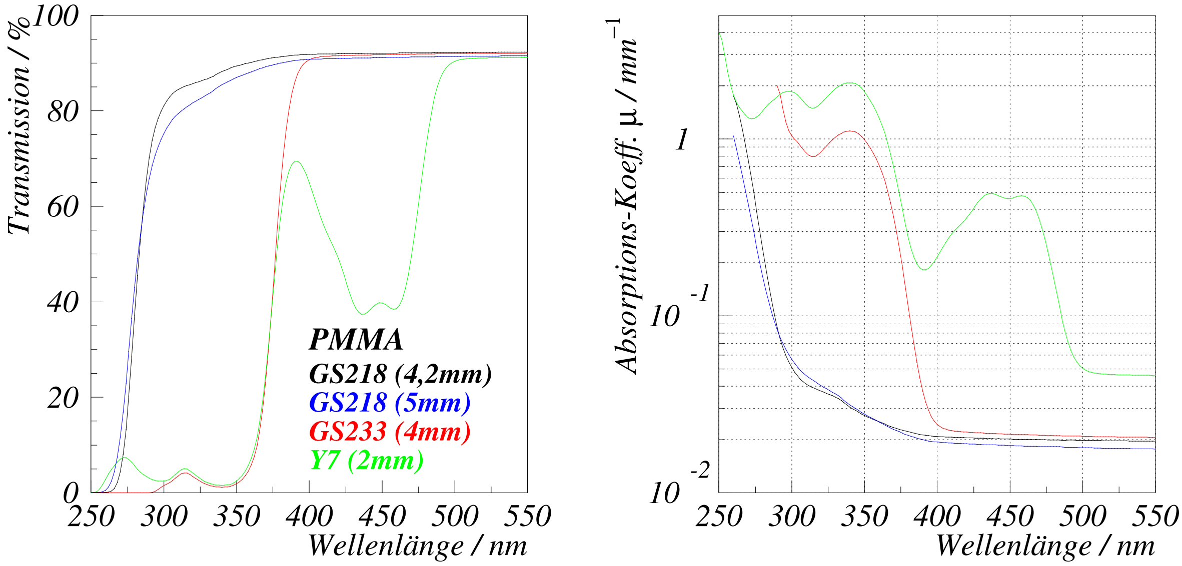


Abbildung 6.1: Transmission und Absorption-Koeffizient von unbestrahltem PMMA. Schwarz: GS218 (4,2mm), blau: GS218 (5mm), rot: GS233 (4mm), grün: Y7 (2mm)

Die Änderung des Schwächungs-Koeffizienten $\delta\Delta\mu(t)$ entspricht der Differenz des Schwächungs-Koeffizienten $\Delta\mu$ zur Zeit t und dem Ende der Ausheilung t_E auf den permanenten Schaden $\Delta\mu(t_E)$.

$$\delta\Delta\mu(t) = \Delta\mu(t) - \Delta\mu(t_E) \tag{6.1}$$

Die Absorptionsbänder überlagern sich, so dass eine eindeutige Zuordnung einer Wellenlänge zu genau einem Absorptionsband nicht möglich ist. Die im Folgenden angegebenen Wellenlängenbereiche werden aber jeweils durch ein von einem Radikal hervorgerufenen Absorptionsband dominiert.
Der erste Bereich erstreckt sich von 250 bis 320 nm, der zweite von 320 bis 400 nm und der dritte von 400 nm bis 550 nm. Der zeitliche Änderung des optischen Schadens kann dargestellt werden als Änderung des Schwächungs-Koeffizienten $\Delta\mu$. Man stellt direkt nach der Bestrahlung eine Erhöhung der Absorption bei allen Wellenlängen vom UV-Bereich bis ca. 600 nm fest. Bei den Materialien GS233 und Y7 kommt es im Wellenlängenbereich zwischen 310 und 380 nm während der Ausheilung des veränderlichen Schadens zu einer Erhöhung der Transmission und damit zu einer negativen Veränderung des Schwächungs-Koeffizienten. Ursache dafür ist die Zerstörung der UV-Absorber und der damit einhergehenden Erhöhung der Transmission. Soweit bis jetzt bekannt ist, erfolgt die Zerstörung der UV-Absorber als direkte Folge der ionisierenden Strahlung. Eine Zerstörung der UV-Absorber durch Radikale ist nicht beobachtet worden, wäre aber denkbar und wahrscheinlich. Damit sind die zerstörten UV-Absorber Bestandteil des permanenten Schadens. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei niedrigen Dosen (s. Kap. 6.1.6).

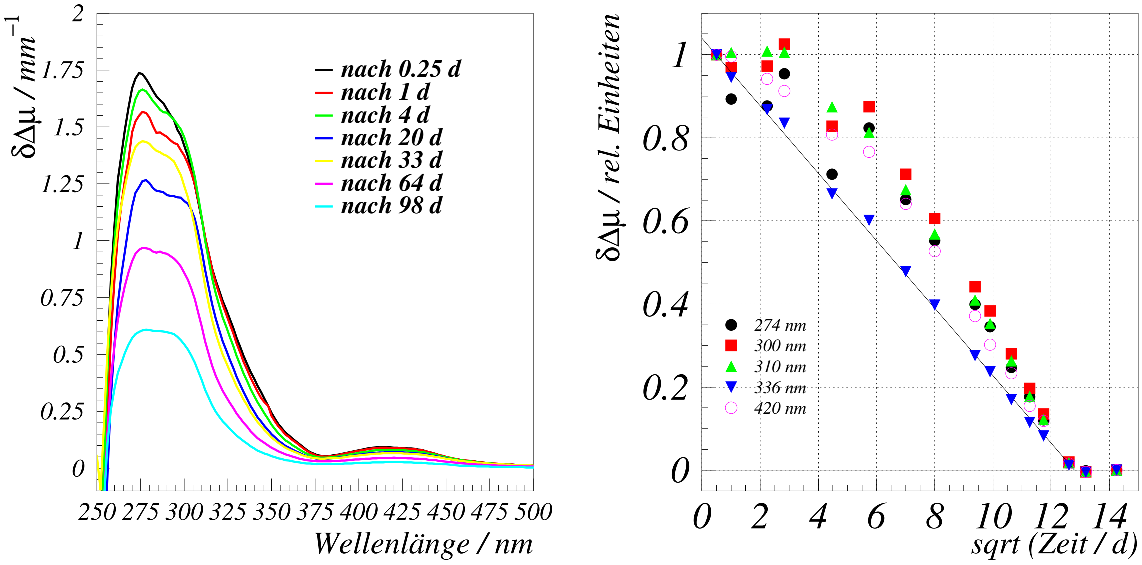


Abbildung 6.2: Die Darstellung der Änderung $\delta\Delta\mu$ des Schwächungs-Koeffizienten $\Delta\mu$ beim Y7 nach γ-Bestrahlung mit 30 kGy in Luft in der Zeit von ($t = 0d$) bis ($t = 98d$) veranschaulicht, dass das Absorptions-Spektrum mehrere Anteile besitzt. Die Ausheilung ist nach 174 Tagen abgeschlossen ($\sqrt{174} = 13,2$). Bei Wellenlängen um 336 nm verhält sich die Ausheilung nach dem Sauerstoff-Diffusionsmodell.

Bei allen vier Materialien gibt es nach der Bestrahlung ein Absorptions-Maximum bei 280 nm und ein kleines Nebenmaximum bei etwa 425 nm. Zeitabhängige Untersuchungen verdeutlichen aber, dass die Form der Absorptionen (s. Abb. 6.2) nicht konstant bleibt. Das deutet darauf hin, dass es sich vor allem im Bereich zwischen 250 und 400 nm um eine Überlagerung von Absorptionen handelt.
Charakteristisch für alle vier Materialien ist, dass der Schwächungs-Koeffizient im ersten Bereich (250-320 nm) für ca. 35 Tage nahezu konstant bleibt[1]. Nach einer Übergangszeit von ca. 150 Tagen folgt die Änderung des Schwächungs-Koeffizienten $\delta\Delta\mu(t)$ mit Ausgangswert $\delta\Delta\mu_{t=0}$ zum Zeitpunkt ($t = 0$) in folgendem zeitlichen Verlauf:[2]

$$\delta\Delta\mu(t) = \delta\Delta\mu_{t=0} \cdot \left(1 - \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_E}}\right) \tag{6.2}$$

Dabei bedeutet t_E den Zeitpunkt des vollständigen Eindringens des Sauerstoffs in die Probe[3].
Eine Ausnahme in der Darstellung der zeitlichen Entwicklung bildet das Absorptionsspektrum von Y7. Die geringe Dicke der Probe ist verantwortlich dafür, dass schon nach acht Tagen eine Verringerung des Schwächungs-Koeffizienten festzustellen ist und

[1] Das gilt natürlich nur für die hier besprochene Bestrahlung mit 30 kGy.
[2] Gemäß dem Sauerstoff-Diffusionsgesetz
[3] Dieser Zeitpunkt wird z.B. in Y7 nach 174 Tagen bzw. $\sqrt{174d} = 13,2d^{\frac{1}{2}}$ erreicht (bei 30 kGy γ-Dosis (s. Abb. 6.3 oder 6.4))

dass die gesamte Probe in weniger als 200 Tagen von Sauerstoff durchdrungen und damit ausgeheilt ist. Ein Build-up des Schwächungs-Koeffizienten ist beim Y7 deshalb kaum zu erkennen.
Im zweiten Bereich von 320 nm bis 370 nm findet die Änderung des Schwächungs-Koeffizienten für die meisten Materialien von Ausheilungsbeginn an proportional zu $\sqrt{t}$ statt (s. Abb. 6.3). Eine Ausnahme bildet nur das 5 mm dicke GS218. Die Ausheilung erfolgt hier etwas schneller als proportional zu $\sqrt{t}$.
Die Absorption im dritten Bereich zwischen 400 und 550 nm zeigt Ähnlichkeit zu Bereich I. Die Ausheilung erfolgt langsamer als die Sauerstoff-Diffusion erwarten lässt (s. Abb. 6.4). Beim GS218 (4,2 mm) nimmt der optische Schaden sogar zu, während Sauerstoff in die Probe hineindiffundiert. Das bedeutet entweder, dass durch Radikalumwandlung mehr optisch absorbierende Radikale in der sauerstofffreien Zone gebildet werden als durch die Reaktion des Sauerstoffs mit den Radikalen in den Randbereichen der Probe vernichtet werden, oder es bedeutet, dass mit Sauerstoff kurzlebige und stärker absorbierende Stoffe gebildet werden.

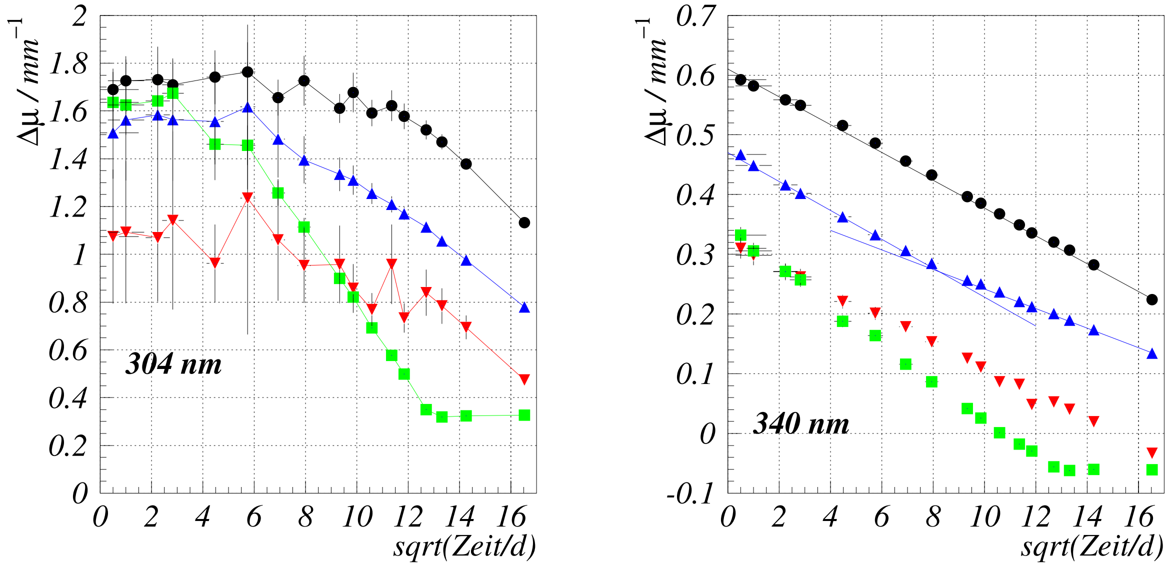


Abbildung 6.3: Vergleich der Änderung des Schwächungs-Koeffizienten bei 304 und 340 nm nach 30 kGy γ-Bestrahlung. Schwarz: GS218 (4,2mm), blau: GS218 (5mm), rot: GS233 (4mm), grün: Y7 (2mm)

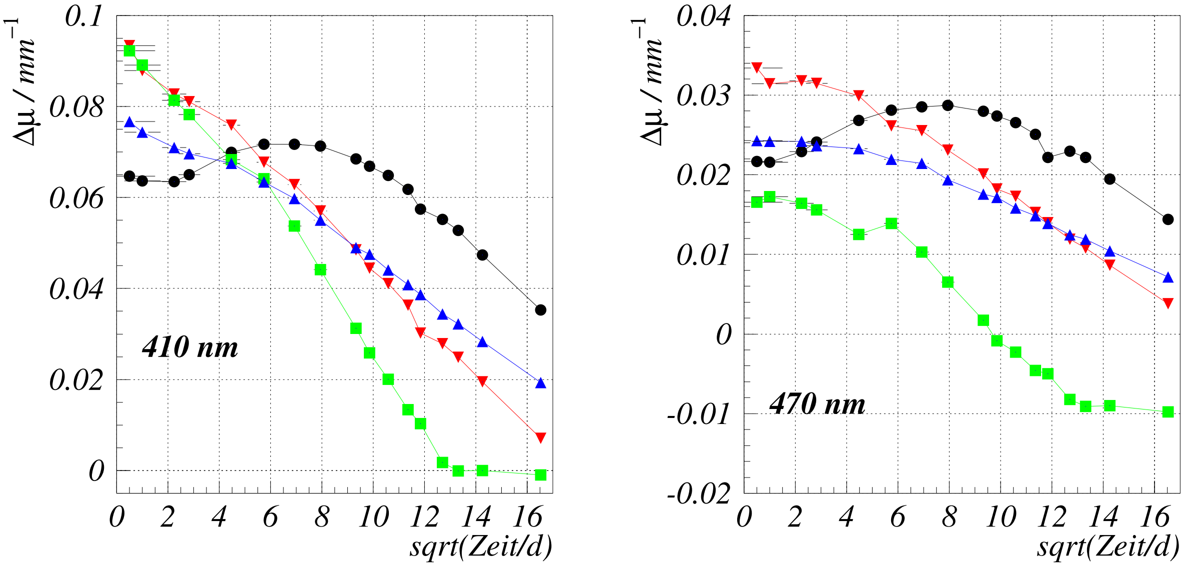


Abbildung 6.4: Vergleich der Änderung des Schwächungs-Koeffizenten bei 410 und 470 nm nach 30 kGy γ-Bestrahlung.
Schwarz: GS218 (4,2mm), blau: GS218 (5mm), rot: GS233 (4mm), grün: Y7 (2mm)

6.1.2 Radikalkinetik in PMMA

Die Bestimmung der Radikalkonzentrationen in bestrahltem PMMA erfolgt anhand von ESR-Messungen (s. Kap. 4.2). Die relativen Radikalkonzentrationen lassen sich mit Hilfe der Integrale der simulierten Spektren bestimmen (s. Kap. 5.1).
Im Dosisbereich bis 30 kGy sind vier Radikale im PMMA nachweisbar[4]. Das 9-Linien-Radikal, das Triplett-Radikal, das Dublett-Radikal und das $\bullet CHO$-Radikal, welches aber nur für wenige Tage nach Bestrahlungsende noch nachweisbar ist. Für Dosen ab $\sim$ 100 kGy ist ein weiteres Radikal im ESR-Spektrum zu finden, welches sich bei der ESR-Spektroskopie als Singulett darstellt. Dabei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um das $\bullet COOCH_3$-Radikal.
Die große Zahl an möglichen kurzlebigen ($t < 1h$) Übergangs-Produkten, wie CH_3, CH_2, CO oder CO_2 [Geu70], bleibt unseren Messungen allerdings verborgen. Diese Vielfalt an leichten Gasen und Radikalen führt zu einem komplexen Ausheilungsprozess des Materials, der stark von der Temperatur nach der Bestrahlung abhängt. Die Bestrahlungsprodukte vermögen durch das Material zu migrieren. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit der Rekombination (1) oder ihrer Umwandlung (2)[5].

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{R}\bullet + \mathrm{R}\bullet &&\rightarrow \mathrm{RR} &&(1)\\
&R_1\bullet + R_2 &&\rightarrow R_1 + R_2\bullet &&(2)
\end{aligned}
$$

Um die Korrellation zwischen optischer Absorption und Radikal-Konzentration herzustellen, mussten die ESR-Spektren in ihre radikalischen Bestandteile zerlegt werden. Beispiele für die Zusammensetzung der gemessenen Spektren finden sich in den Abbildungen 6.5, 6.6, 6.7 und 6.8. Verfolgt man die Konzentration jedes einzelnen Radikals, so erhält man einen zeitlichen Ausheilungsverlauf, der sich für das Dublett- und das Triplett-Radikal optisch korrellieren lässt (s. Kap. 6.1.3).
Die gemessenen Spektren (schwarz) lassen sich als Summe (rot) von bis zu vier einzelnen Radikal-Spektren darstellen: dem 9-Linien-Radikal (blau), dem Triplett-Radikal (magenta), dem Dublett-Radikal (grün) und dem Singulett-Radikal (zyan)[6].

[4] Die GS218 Proben mit 5 mm Dicke sind zu groß für eine Untersuchung am ESR.

[5] Damit einher geht die Bildung leichter Gase wie CH_4, die nach und nach aus dem Material entweichen. Bei sehr hohen Dosen, verbunden mit hoher Dosisleistung, bewirkt die Produktion dieser Gase die Bildung von Gas-Bläschen in dem Material.

[6] Die chemische Struktur der Radikale findet sich in 5.1

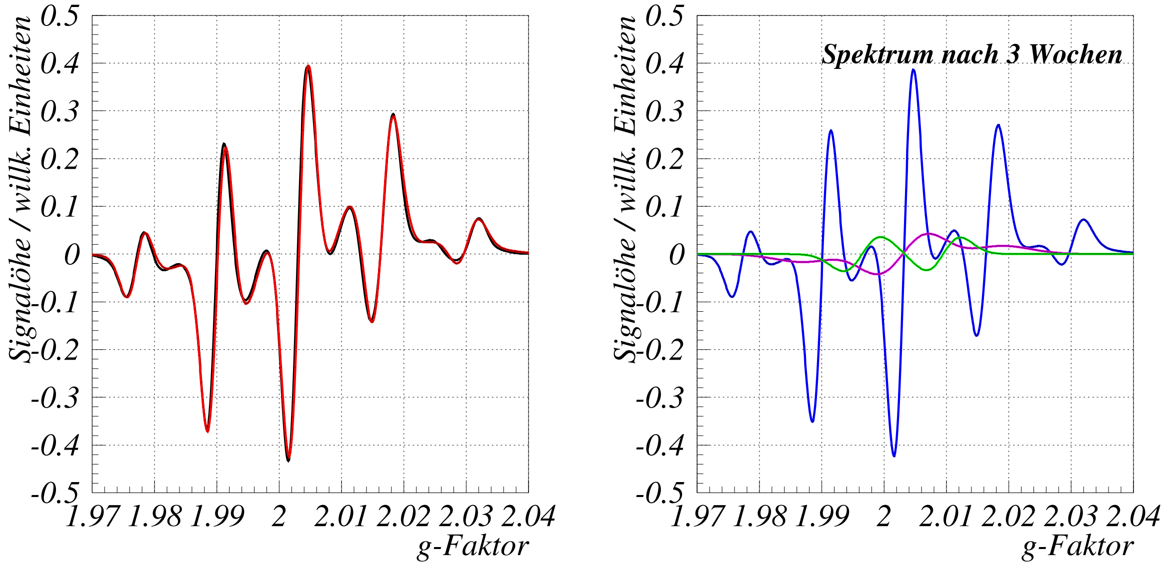


Abbildung 6.5: PMMA GS233 ESR-Spektren 3 Wochen nach Bestrahlung. Linkes Bild: gemessenes Spektrum (schwarz) und zusammengesetztes Spektrum (rot). Rechtes Bild: Bestandteile des zusammengesetzten Spektrums. 9-Linien-Radikal (blau), Dublett-Radikal (grün) und Triplett-Radikal (magenta).

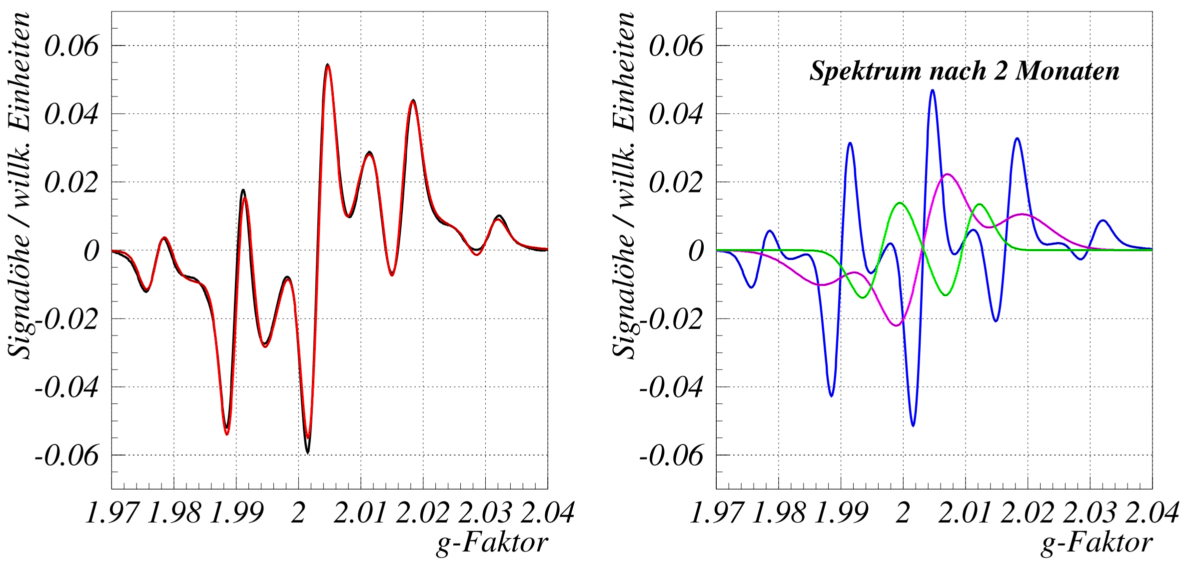


Abbildung 6.6: PMMA GS233 ESR-Spektren 2 Monate nach Bestrahlung. Linkes Bild: gemessenes Spektrum (schwarz) und zusammengesetztes Spektrum (rot). Rechtes Bild: Bestandteile des zusammengesetzten Spektrums. 9-Linien-Radikal (blau), Dublett-Radikal (grün) Triplett-Radikal (magenta) und Singulett-Radikal (zyan).

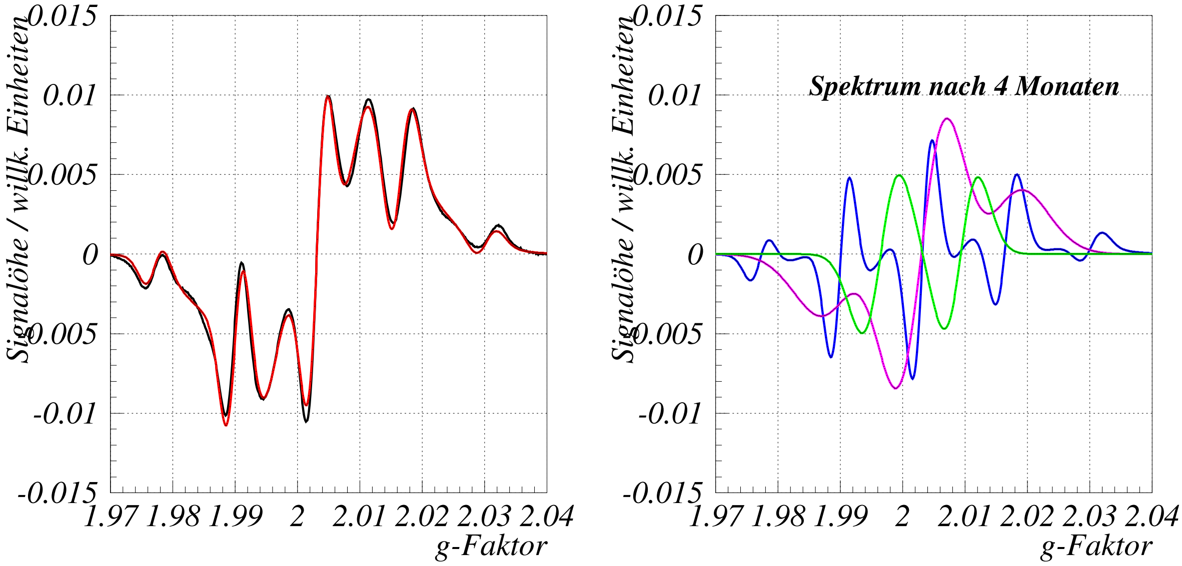


Abbildung 6.7: PMMA GS233 ESR-Spektren 4 Monate nach Bestrahlung.
Linkes Bild: gemessenes Spektrum (schwarz) und zusammengesetztes Spektrum (rot).
Rechtes Bild: Bestandteile des zusammengesetzten Spektrums. 9-Linien-Radikal (blau), Dublett-Radikal (grün) und Triplett-Radikal (magenta).

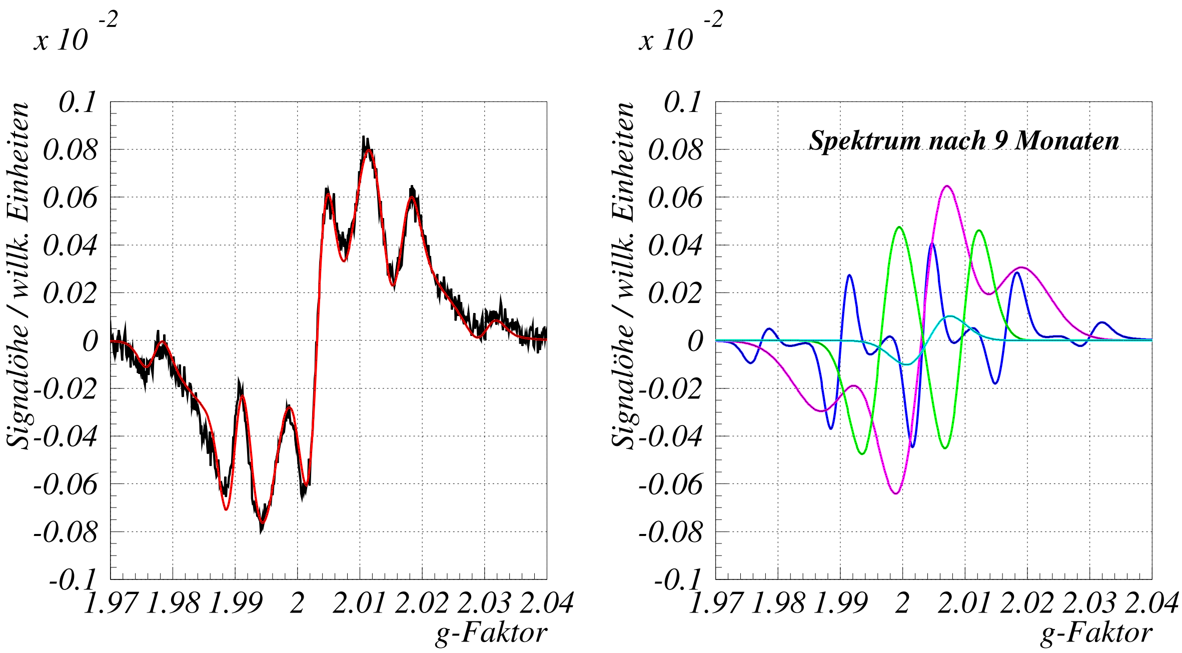


Abbildung 6.8: PMMA GS233 ESR-Spektren 9 Monate nach Bestrahlung.
Linkes Bild: gemessenes Spektrum (schwarz) und zusammengesetztes Spektrum.
Rechtes Bild: Bestandteile des zusammengesetzten Spektrums. 9-Linien-Radikal (blau), Dublett-Radikal (grün) und Triplett-Radikal (magenta).

Die anfänglich größte Konzentation A_0 besitzt das 9-Linien-Radikal. Es wird mit einer Zeitkonstanten $\tau \approx 18,5d$ (GS233) bzw. $\tau \approx 48d$ (GS218) auf den Wert $\frac{A_0}{e}$ sehr schnell abgebaut (s. Abb. 6.9).
Man kann davon ausgehen, dass dieses Radikal durch den hineindiffundierenden Sauerstoff oxidiert wird. Die Änderung der Radikalkonzentration A(t) ergibt sich nach dem Sauerstoff-Diffusions-Gesetz zu:

$$A(t) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_E}}\right) \tag{6.3}$$

Da sie aber schneller voranschreitet, als nach dem Sauerstoff-Diffusions-Modell zu erwarten ist ($\sim \sqrt{t}$), sei hier zusätzlich ein Term eingeführt mit ϵ als spezifischer Zeitkonstante für einen Zerfall nach einem statistischen Prozess zweiter Ordnung. Die 9-Linien-Radikale bauen sich über chemische Reaktionen untereinander ab. Mit der Radikal-Konzentration $A_{9-Linien_0}$ zum Zeitpunkt (t=0) für das 9-Linien-Radikal ($A_{9-Linien}$) führt dies zu folgender Gleichung:

$$A_{9-Linien} = \left(\frac{A_{9-Linien_0}}{1 + \frac{(t-t_0)}{\epsilon}}\right) \cdot \left(1 - \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_E}}\right) \tag{6.4}$$

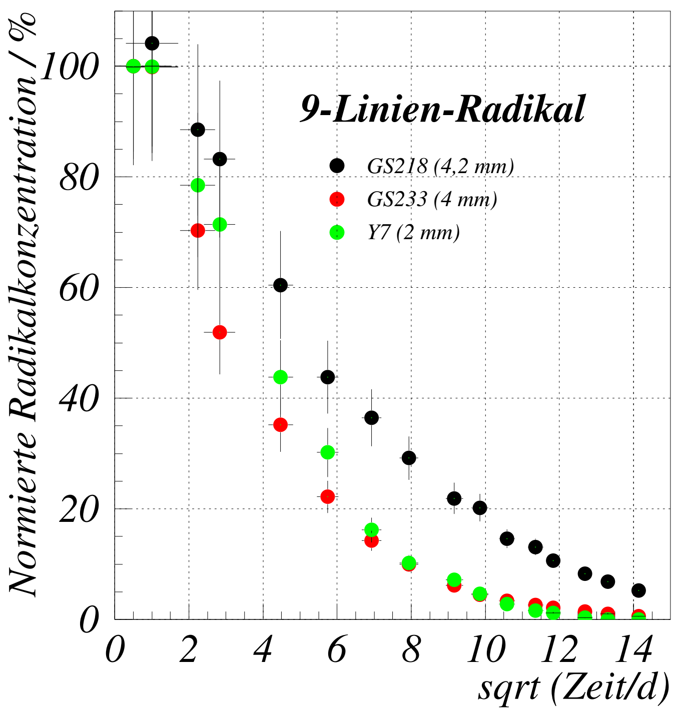


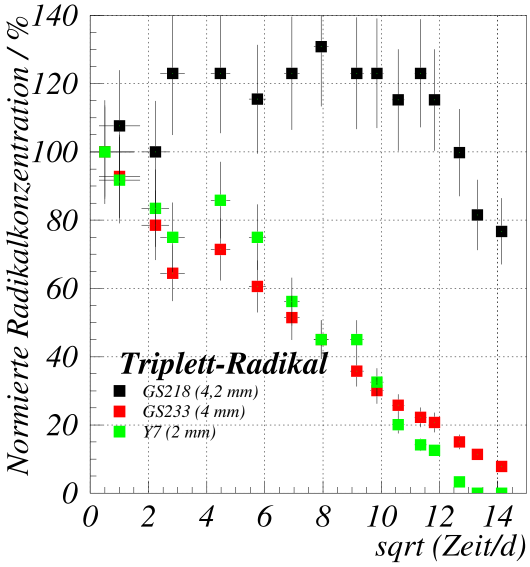
Abbildung 6.9: Radikalkonzentration des 9-Linien-Radikals in GS218, GS233 und Y7 nach 30 kGy γ-Bestrahlung in Luft.

Nach Reaktion (2) ist es möglich, dass durch die Wechselwirkung eines Radikals mit einem PMMA-Rest ein neues Radikal gebildet und das ursprüngliche Radikal in einen

nichtradikalischen Zustand übergeht. Der Konzentrations-Anstieg des Triplett-Radikals ist ein Beispiel für einen derartigen Build-up-Prozess (s. Abb. 6.10, linkes Bild). Zu erkennen ist, dass die Konzentration beim GS218 trotz des eindiffundieren Sauerstoffs im Laufe der ersten 100 Tage nach Bestrahlung ansteigt. Für die Materialien GS233 und Y7 ist kein Anstieg der gemessenen Radikale zu erkennen. Doch die Ausheilung erfolgt langsamer, als nach dem Sauerstoff-Diffusions-Modell zu erwarten wäre. Das Dublett Radikal dagegen wird etwas schneller abgebaut, als durch Sauerstoff-Diffusion zu erwarten wäre (s. Abb. 6.10, rechtes Bild).
Folglich wird das Triplett-Radikal durch Umsetzung eines anderen Radikals produziert. Da bei der hier vorgestellten Untersuchung nur drei Radikale in nennenswerten Mengen nachgewiesen werden konnten, das Dublett-Radikal sich aber nur sehr langsam umsetzt, scheint nur das 9-Linien-Radikal für die Bildung des Triplett-Radikals verantwortlich sein zu können. Das 9-Linien Radikal zerfällt somit nicht nur über eine Reaktion mit Sauerstoff, sondern auch in einem Prozess zweiter Ordnung mit einer Zeitkonstanten ϵ = 12 Tagen (GS233) bzw. 42 Tagen (GS218).
Insgesamt verringert sich auch die Anzahl der Triplett-Radikale mit dem eindiffundierenden Sauerstoff proportional zu $\sqrt{t}$ und einem Zerfall zweiter Ordnung durch bimolekulare Wechselwirkung nach Reaktions-Schema (1).
Aus der gleichzeitigen Produktion des Triplett-Radikals, dem Abbau des 9-Linien- und des Triplett-Radikals in einem Prozess zweiter Ordnung sowie aufgrund des Abbaus durch Oxidation, folgt mit der effektiven Zerfalls-Konstanten ϵ_{eff} folgende empirische Gleichung:

$$A_{Triplett}(t) = \left(\frac{A_0 + (\alpha \cdot (A_{9Linien_0}) - A_{9Linien}(t))}{1 + \frac{(t-t_0)}{\epsilon_{eff}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_E}} \right) \tag{6.5}$$

Die effektive Zeitkonstante ϵ_{eff} beschreibt näherungsweise den gleichzeitigen Zerfall und die Produktion des Triplett-Radikals (s. Abb. 6.11). Ein Auflösen der Gleichung (6.5) nach α führt zu dem Ergebniss, dass 87% (GS218) bis 95,5% (GS233) der abgebauten 9-Linien-Radikale nach Reaktion (1) terminiert haben. Mit eine Reaktions-Wahrscheinlichkeit $\alpha \approx 4,5\%$ (GS233) bis $\alpha \approx 13\%$ (GS218 4,2mm) für das 9-Linien-Radikal wird gleichzeitig das Triplett-Radikal nach Reaktion (2) produziert.
Die Ausheilung des Dublett-Radikals erfolgt etwas schneller, als durch die Sauerstoff-Diffusion zu erwarten wäre. Das Radikal zerfällt auch ohne Sauerstoff in einem Prozess zweiter Ordnung mit einer Zeit-Konstanten in der Größenordnung von etwa 1000 Tagen bei γ-Bestrahlung mit 30 kGy (s. Abb. 6.11, rechtes Bild). Mit einer derart großen Zeitkonstanten erfolgt die Ausheilung des Dublett-Radikals bei unserer Probengeometrie (10x10x2-5mm^3) praktisch nach dem Diffusionsmodell proportional zu $\sqrt{t}$. Der Abbau der Radikale durch Reaktion untereinander ist bedeutend geringer als der Abbau durch den eindiffundierenden Sauerstoff. Bei 100 kGy n-Bestrahlung allerdings schrumpft diese Zeitkonstante auf ca. 40 Tage (s. Kap. 6.1.5), so dass die Ausheilung des Radikals bedeutend schneller voranschreitet, als durch das Eindiffundieren des Luft-Sauerstoffs zu erwarten wäre (s. Abb. B.6) . Das bedeutet, dass im PMMA alle Radikale auch ohne Sauerstoffeinfluss zerfallen – wenn auch über einen großen Zeitraum.
Der Abbau der Radikale mit und ohne Sauerstoff ist in Abb. 6.11 am Beispiel von



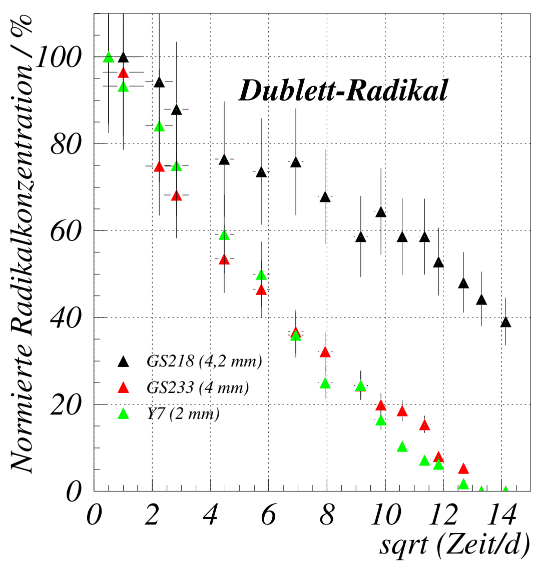


Abbildung 6.10: Linkes Bild: Radikalkonzentration Triplett-Radikal nach 30 kGy γ-Bestrahlung in Luft (Beiersdorf).
Rechtes Bild: Radikalkonzentration Dublett-Radikal nach 30 kGy γ-Bestrahlung in Luft (Beiersdorf).

GS233 dargestellt. Das linke Bild zeigt die gemessenen Radikalkonzentrationen (Symbole). Mit eingezeichnet ist die Radikal-Konzentration, die sich für das 9-Linien- und das Dublett-Radikal nach Gleichung 6.4 und für das Triplett-Radikal nach Gleichung 6.5 bestimmt (farbige Linien). In beiden Gleichungen ist das Eindiffundieren des Sauerstoffs durch den Term $\left(1-\frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_E}}\right)$ berücksichtigt. Für PMMA aus anderer Herstellung ergeben sich Änderungen für die Zeitkonstanten ϵ und für die Geschwindigkeit mit der der Sauerstoff in das Material eindiffundiert t_E.
Für die Bestimmung der Radikal-Konzentration ohne Sauerstoffeinfluss wird der Term $\left(1-\frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_E}}\right)$ aus den Gleichungen 6.4 und 6.5 eliminiert (s. Abb. 6.11, rechtes Bild).
Die Abschätzung der Radikalentwicklung ohne Sauerstoff ist eine Extrapolation nach folgenden Gleichungen:

$$A_{9-Linien} = \left(\frac{A_{9-Linien_0}}{1+\frac{(t-t_0)}{\epsilon_{9-Linien}}}\right) \tag{6.6}$$

$$A_{Triplett}(t) = \left(\frac{A_0 + (\alpha \cdot (A_{9Linien_0}) - A_{9Linien}(t))}{1+\frac{(t-t_0)}{\epsilon_{eff}}}\right) \tag{6.7}$$

$$A_{Dublett} = \left(\frac{A_{Dublett_0}}{1+\frac{(t-t_0)}{\epsilon_{Dublett}}}\right) \tag{6.8}$$

Die extrapolierten Radikalentwicklungen ohne Sauerstoff stehen in gutem Einklang mit den Ergebnissen einer Reihe von optischen Messungen, die an GS218 (4,2mm), γ-bestrahlt mit 24 kGy, durchgeführt wurden [Wick91]. Die Proben wurden für Jahre unter Schutzgas aufbewahrt und nur für Messungen der optischen Absorption aus dem Gas entfernt. Die Messungen ergaben einen Anstieg der Absorption im Bereich von 400 bis 550 nm bis zum Zeitpunkt $t = 400d$ [Wick02]. Dies ist der Wellenlängen-Bereich in dem das Triplett absorbiert (s. Kap. 6.1.3). Bei den hier mit 30 kGy γ-bestrahlten Proben ergibt sich ein Anstieg der Konzentration des Triplett-Radikals bis zu einem Zeitpunkt $t \approx 180$ Tagen (s. Abb. 6.11, rechtes Bild). Der Unterschied ist durch die höhere Radikaldichte nach Bestrahlung mit 30 kGy im Vergleich zu 24 kGy zu erklären. Die höhere Radikaldichte führt zu einer schnelleren Wechselwirkung der Radikale untereinander.

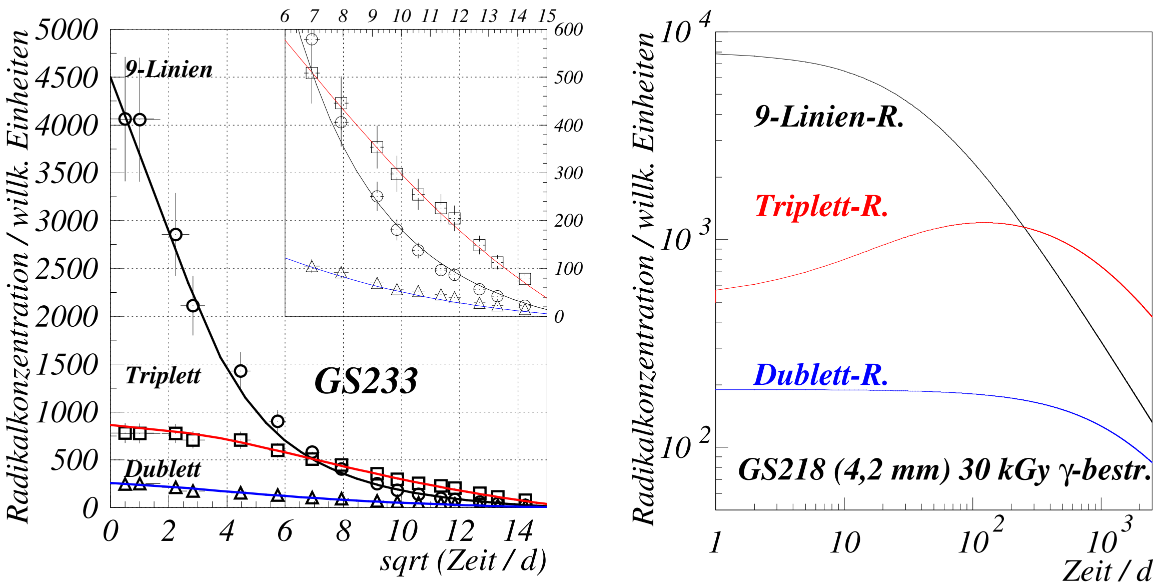
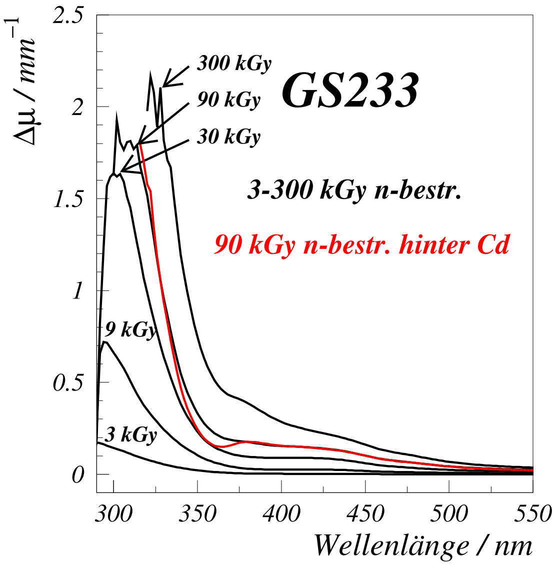


Abbildung 6.11: Linkes Bild: Radikal-Konzentration in GS233 nach 30 kGy γ-Bestrahlung in Luft. Die Ausheilung erfolgt unter Sauerstoffeinfluss. Das Bild in der rechten oberen Ecke stellt eine Ausschnitt-Vergrößerung dar.
Rechtes Bild: Zu erwartende Radikalkonzentrationen in γ-bestrahltem PMMA GS218 (4,2 mm), wenn man die Ausheilung durch Sauerstoff-Diffusion unterdrückt. Das Bild ist aus dem linken Bild abgeleitet und ergibt sich aus der gemessenen Radikal-Konzentration dividiert durch $\left(1 - \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_E}}\right)$.

6.1.3 Zusammenhang zwischen optischem Strahlenschaden und freien Radikalen

In diesem Kapitel werden Zusammenhänge zwischen den spektralen optischen Schäden und den verschiedenen gefundenen Radikalen untersucht.
Unter der Vorraussetzung, dass der veränderliche optische Strahlenschaden durch Radikale verursacht wird, sollte sich der optische Schaden $\Delta\mu$ proportional zur Konzentration der Radikale ändern.
Schaut man sich den optischen Schaden 25 Tage nach Bestrahlung[7] in PMMA GS218 und GS233 an (s. Abb. 6.12), so erkennt man, dass mit steigender Dosis bei allen Wellenlängen eine Erhöhung des Schwächungs-Koeffizienten einhergeht (s. Abb 6.12).



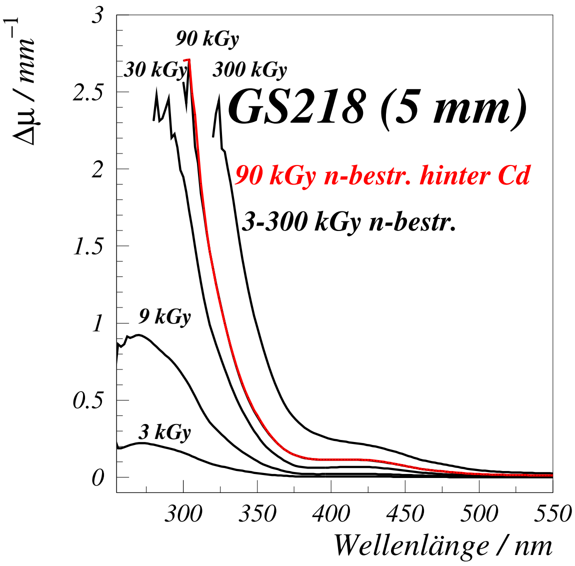


Abbildung 6.12: Linkes Bild: Schwächungs-Koeffizient $\Delta\mu$ von GS233 25 d nach Bestrahlung mit 3, 9, 30, 90, 300 kGy.
Rechtes Bild: Schwächungs-Koeffizient $\Delta\mu$ von GS218 26 d nach Bestrahlung.

Aus der Zunahme der optischen Absorption folgt, dass auch die Radikale, die vermutlich für die optischen Absorptionen verantwortlich sind, in ihrer Konzentration steigen müssen. Die aus den ESR-Messungen gewonnenen Konzentrationen der Radikale zeigen jedoch nicht alle dieses Verhalten (s. Abb. 6.13). Das Singulett-Radikal ($\bullet COOCH_3$) ist erst von 90 kGy an nachweisbar. Es ist somit nicht verantwortlich für die von uns beobachteten optischen Absorptionen. Dublett- und Triplett-Radikal steigen in der Konzentration in Abhängigkeit von der Dosis. Diese beiden Radikale könnten folglich mit optischen Absorptionen in Verbindung gebracht werden. Dem gegenüber steht das

[7] Das bedeutet bei PMMA, dass der Ausheilungs-Prozess, bedingt durch die Sauerstoff-Diffusion, noch nicht weit fortgeschritten ist.

9-Linien-Radikal, welches ein Konzentrations-Maximum bei 30 kGy besitzt. Bei höheren Dosen sinkt die Konzentration wieder. Somit kann dieses Radikal nicht für die von uns beobachteten Absorptionen verantwortlich sein. Außerdem sinkt die Konzentration des Radikals nach Bestrahlung sehr schnell. Bei den optischen Untersuchungen wurde eine derart schnelle Ausheilung des Schadens bei keiner Wellenlänge beobachtet.

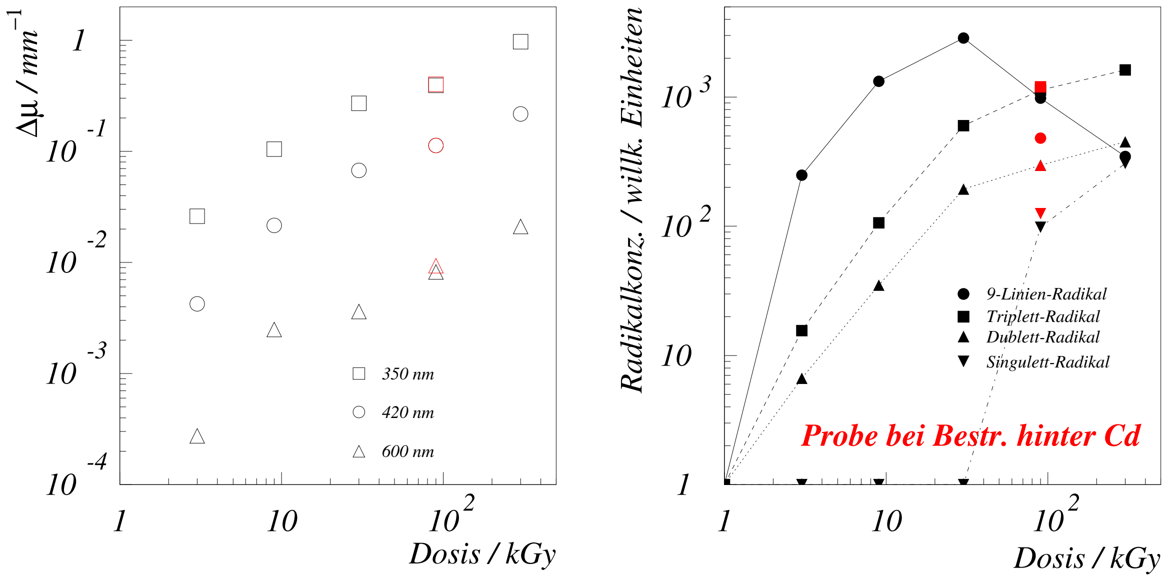


Abbildung 6.13: Linkes Bild: Schwächungs-Koeffizienten $\Delta\mu$ von PMMA GS218 25 Tage nach Bestrahlung.
Rechtes Bild: Radikal-Konzentrationen in PMMA GS233 25 Tage nach Bestrahlung. Die Änderung der Schwächungs-Koeffizienten mit der Dosis verhält sich ähnlich wie die Änderung der Konzentration von Dublett- und Triplett-Radikal mit der Dosis.

Es ist zu beobachten, dass eine Bestrahlung hinter Cd keinen Einfluss (s. Abb. 6.12) auf den optischen Schaden des PMMA hat[8]. Die Konzentration des 9-Linien-Radikals ist aber 25 Tage nach Bestrahlung hinter Cd um 50% niedriger als ohne (s. Abb. 6.13). Dies ist der dritte Anhaltspunkt dafür, dass das 9-Linien-Radikal, im Gegensatz zu früheren Annahmen [Ten72], optisch in dem von uns untersuchten Wellenlängenbereich nicht absorbiert. Einen weiteren Hinweis bringt die Untersuchung der PMMA-Peroxid-Radikale (s. Kap. 6.1.4).

[8] Cd absorbiert bei Bestrahlung die thermischen Neutronen (s. Kap. 3.1.2). Die Unterschiede im Schwächungs-Koeffizienten $\Delta\mu$ beim GS233 zwischen 300 und 380 nm nach n-Bestrahlungen mit 90 kGy Gesamtdosis sind auf den Einfluss der Neutronen auf den UV-Absorber im GS233 zurückzuführen. Hinter einem Cd-Mantel, der die thermischen Neutronen von der Probe fernhält, ist der Schaden an dem UV-Absorber größer als ohne Cd-Mantel. Weder die langsamen Neutronen, noch die durch den Neutroneneinfang des Cd zusätzlich abgegebene γ-Strahlung hat entscheidenden Einfluss auf das Polymer. Vielmehr reagiert der UV-Absorber offenbar empfindlicher auf die γ-Strahlung. Im GS218 tritt der Unterschied zwischen 350 und 370 nm nicht auf.

Schaut man sich den zeitlichen Verlauf der Ausheilung am Beispiel von Y7 an, so erkennt man, dass sich im Bereich von 260-310 nm die Form des optischen Spektrums im Laufe der Zeit stark ändert (s. Abb. 6.2). Nach den obigen Erläuterungen kann nur das Triplett-, das Dublett-Radikal und ein zeitlich anwachsender Permanentschaden dafür verantwortlich sein.
Der zu jedem Zeitpunkt t beobachtete Schaden $\Delta\mu(\lambda)$, der vor dem Zeitpunkt t_E des vollständigen Abbaus der Radikale t_E liegt, kann als Summe der Absorptionen von Triplett- und Dublett-Radikal sowie eines sich durch den Radikalabbau entwickelnden permanenten Schadens (s. Kap. 6.1.6) betrachtet werden. Vor Beendigung der Ausheilung $(t < t_E)$ gilt:

$$\Delta\mu(\lambda, t) = \Delta\mu_{Triplett}(\lambda, t) + \Delta\mu_{Dublett}(\lambda, t) + \Delta\mu_{perm}(D, \dot{D}, \lambda, t) \tag{6.9}$$

Der permanente Schaden wird hier als zeitabhängig angenommen, solange die Umsetzung der Radikale zur Bildung eines nichtradikalischen permanenten Schadens führen könnte. Für Zeiten $t \geq t_E$ gilt:

$$\Delta\mu(\lambda) = \Delta\mu_{perm}(D, \dot{D}, \lambda) \tag{6.10}$$

Da wir das Spektrum des permanenten Schadens $\Delta\mu_{perm}(D, \dot{D}, \lambda)$ nach Ausheilung der Radikale kennen, wissen wir, dass der permanente Schaden nicht in den Wellenlängenbereich $\lambda > 400nm$ hineinreicht. Des Weiteren ist die zeitliche Änderung für $400nm < \lambda < 550nm$ für alle Wellenlängen gleich. Da Dublett- und Triplett-Radikal keine identische zeitliche Entwicklung haben und nur das Triplett-Radikal (s. Kap. 6.1.2) einen Build-up aufweist, kann die Absorption in diesem Bereich im Wesentlichen nur auf das Triplett-Radikal zurückgeführt werden. Ein Vergleich des optischen Schwächungs-Koeffizienten und der Radikalkonzentration zeigt (s. Abb. 6.10) am Beispiel von GS233 und GS218 (4,2 mm), dass für die optische Absorption von 440 nm bis 550 nm das Triplett-Radikal verantwortlich ist.
Für den Bereich $\lambda < 400nm$ stellt sich der optische Schaden als Überlagerung von Absorptionen der Radikale und des permanenten Schadens dar. Das Maximum des permanenten Schadens liegt zwischen 270 und 280 nm. Im Bereich von 280 bis 320 nm bildet sich durch Build-up eine Schulter in der zeitabhängigen Ausheilungskurve (s. Abb. 6.3), während im Wellenlängenbereich von 330 bis 370 nm die Ausheilung proportional $(\sqrt{t})$ erfolgt. Der zuletzt genannte Wellenlängenbereich könnte beeinflusst sein durch eine optische Absorption des Dublett-Radikals. Ein Vergleich der optischen Änderung bei 340 nm und der Konzentration des Dublett-Radikals führt beim GS233 dazu (s. Abb. 6.14), dass sich der optische Schaden langsamer ändert als die Radikalkonzentration des Dublett-Radikals, aber schneller als die Ausheilung des Triplett-Radikals. Währendessen verläuft das zeitliche Ausheilverhalten des optischen Schadens $\Delta\mu$ (350nm) in GS218 (4,2 mm) und des Dublett-Radikals praktisch gleichartig (s. Abb. 6.14).
Im Wellenlängenbereich von 270 nm bis 320 nm zeigt der Schwächungs-Koeffizient zu Beginn der Ausheilung weder klare Build-up-Prozesse, noch verringert sich die optische Absorption, wie es durch das Eindiffundieren von Sauerstoff zu erwarten wäre. Unter

diesen Annahmen stellt sich das gemessene Absorptions-Spektrum als Überlagerung dreier Komponenten dar (s. Anhang B, Abb. B.1 und B.2). Die Radikale heilen durch Sauerstoffeinfluss und Wechselwirkung untereinander aus. Das Triplett-Radikal wird zusätzlich durch radikalische Wechselwirkung produziert.
Der permanente optische Schaden ist zumindest teilweise das Produkt von radikalischen Umsetzungsprozessen mit Sauerstoff (s. Kap. 6.1.4). Während ein wellenlängenabhängiger Schadensaufbau unter sauerstofffreier Atmosphäre nur auf das Triplett-Radikal zurückzuführen ist, wird der Aufbau des permanenten Schadens durch die Umsetzung der Radikale mit Sauerstoff verursacht.

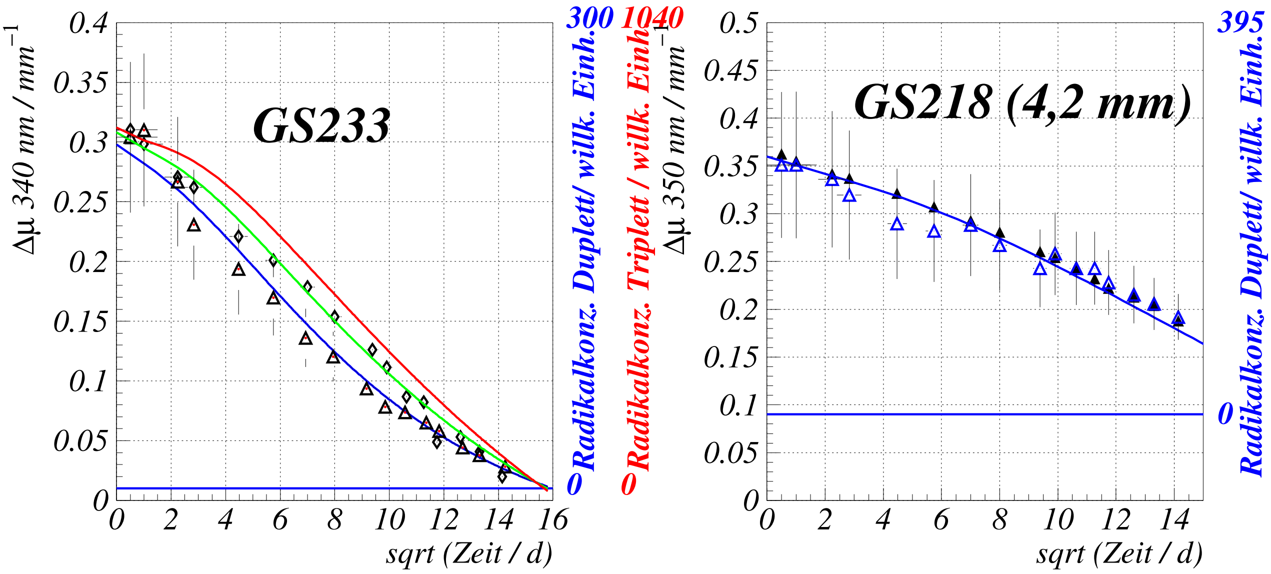


Abbildung 6.14: Linkes Bild: Vergleich der Absorptionsänderung (schwarze Rauten) bei 340 nm (Maximum des UV-Absorbers) und der zeitlichen Konzentrationsänderung des Triplett- (rote Kurve) und des Dublett-Radikals (blaue Kurve mit schwarzen Dreiecken als Messpunkte) in PMMA GS233. Man erkennt, dass die optische Absorption einer Mischung (grüne Kurve) zu jeweils 50% aus Triplett- und Dublett-Radikal folgt (s. Anhang B).
Rechtes Bild: Vergleich der Absorptionsänderung bei 350 nm und der zeitlichen Konzentrationsänderung des Triplett- und des Dublett-Radikals in PMMA GS218 (4,2 mm). Die optische Ausheilung entspricht einer Konzentrationsänderung des Dublett-Radikals.

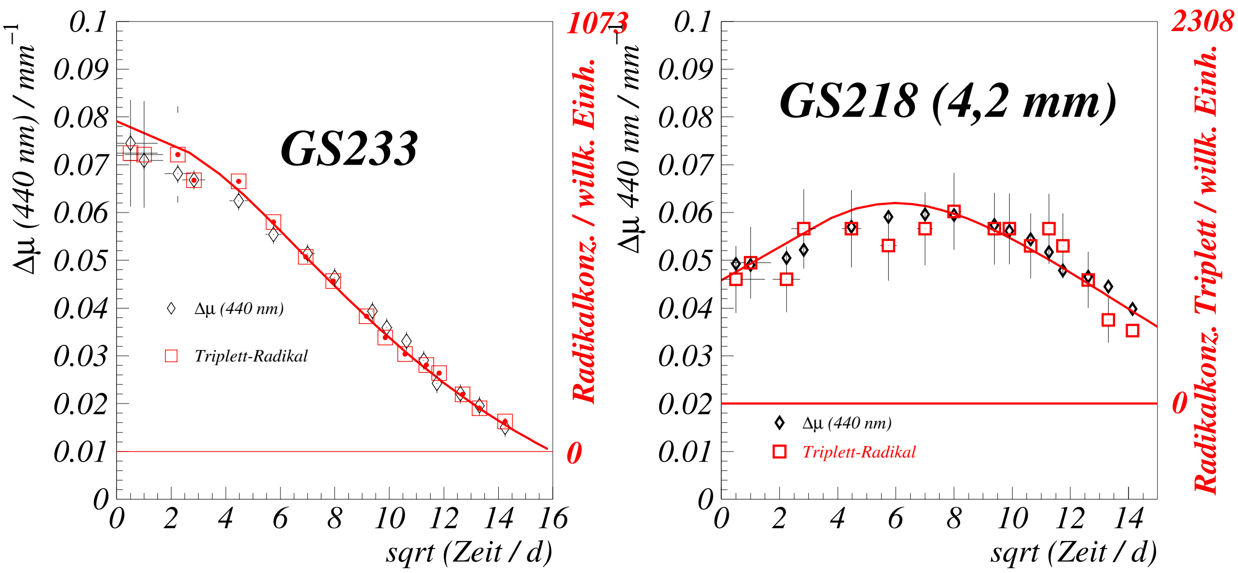


Abbildung 6.15: Linkes Bild: Vergleich der Absorptionsänderung bei 440 nm und der zeitlichen Konzentrationsänderung des Triplett-Radikals in PMMA GS233. Rechtes Bild: Vergleich der Absorptionsänderung bei 440 nm und der zeitlichen Konzentrationsänderung des Triplett-Radikals in PMMA GS218 (4,2 mm).

6.1.4 PMMA-Peroxid

Das PMMA-Peroxid wurde an PMMA-GS218 Rundstäben von 4,8 mm Durchmesser und 30 mm Länge untersucht. Diese wurden aus einer 5 mm Platte hergestellt. Die Bestrahlungsquelle war eine 100 kV-Röntgenröhre mit einer Dosisleistung am Bestrahlungsort von ca. 43 Gy/h. Die bestrahlte Dosis erstreckt sich von 100 über 160 bis 200 Gy. Wird die Bestrahlungs-Dosis deutlich über die 200 Gy angehoben, so ist nach der Bestrahlung neben dem Peroxid-Radikal auch das 9-Linien-Radikal zu finden. Bei 750 Gy ist das PMMA-Peroxid unter den PMMA-Radikalen nicht mehr nachweisbar.

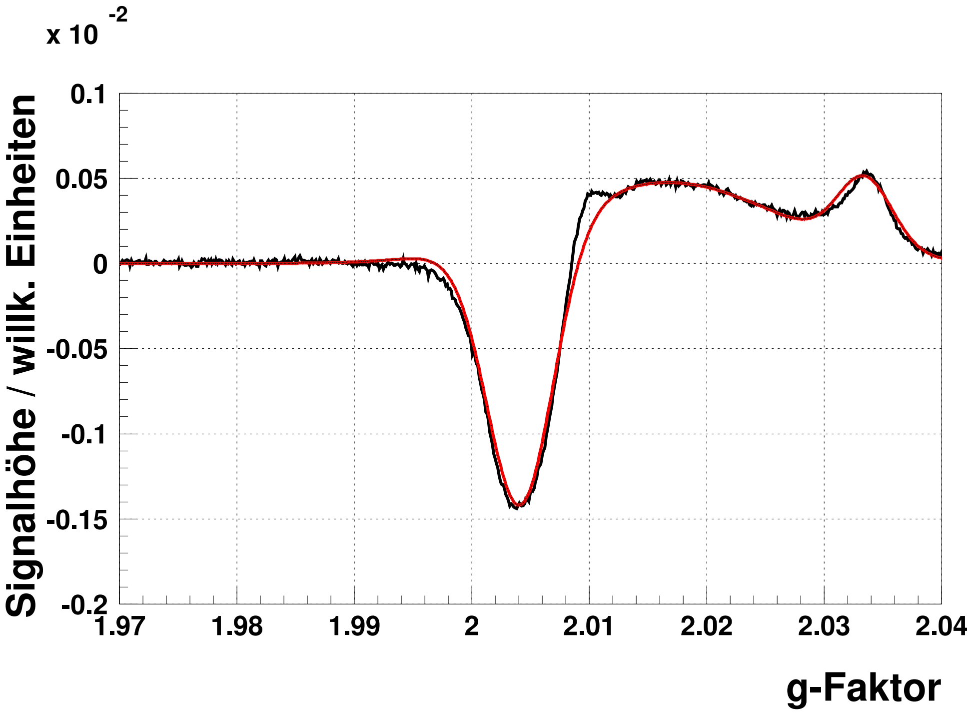


Abbildung 6.16: ESR-Spektrum von PMMA GS218 direkt nach Bestrahlung. Zu erkennen ist das PMMA Peroxid. Die rote Kurve ist eine Anpassung an die gemessene Kurve. Sie wird im Weiteren benutzt bei der Identifikation des Peroxids in gemischten Spektren mehrerer Radikale. Zu beachten ist, dass die Anpassung das gemessene Spektrum im Bereich von $g = 2.01$ nicht ganz korrekt wiedergibt. Dies gilt es im Weiteren zu berücksichtigen.

Die erste Messung der in Luft bestrahlten Proben erfolgte innerhalb weniger Minuten nach Bestrahlungsende. Bis zu einer Dosis von 200 Gy zeigt sich bei ESR-Untersuchungen das für den $-CO\dot{O}$ -Komplex in PMMA[9] typische Singulett (s. Abb. 6.16) des Peroxids, welches im Laufe der Zeit weiterreagiert und nach wenigen Stunden fast nicht mehr vorhanden ist (s. Abb. 6.17). Als Nachweis für die in der Probe enthaltenen Radikale wurden die aus Gaußkurven konstruierten ESR-Spektren (s. Kap. 4.2) benutzt. Die Anpassung der Gaußkurven an das Mess-Signal (s. Abb. 6.1.4) erfolgt

[9] So auch beobachtet in Polystyrol und Polyethylen

nur näherungsweise, ist aber zur Identifikation des Radikals in einem Radikalgemisch ausreichend.

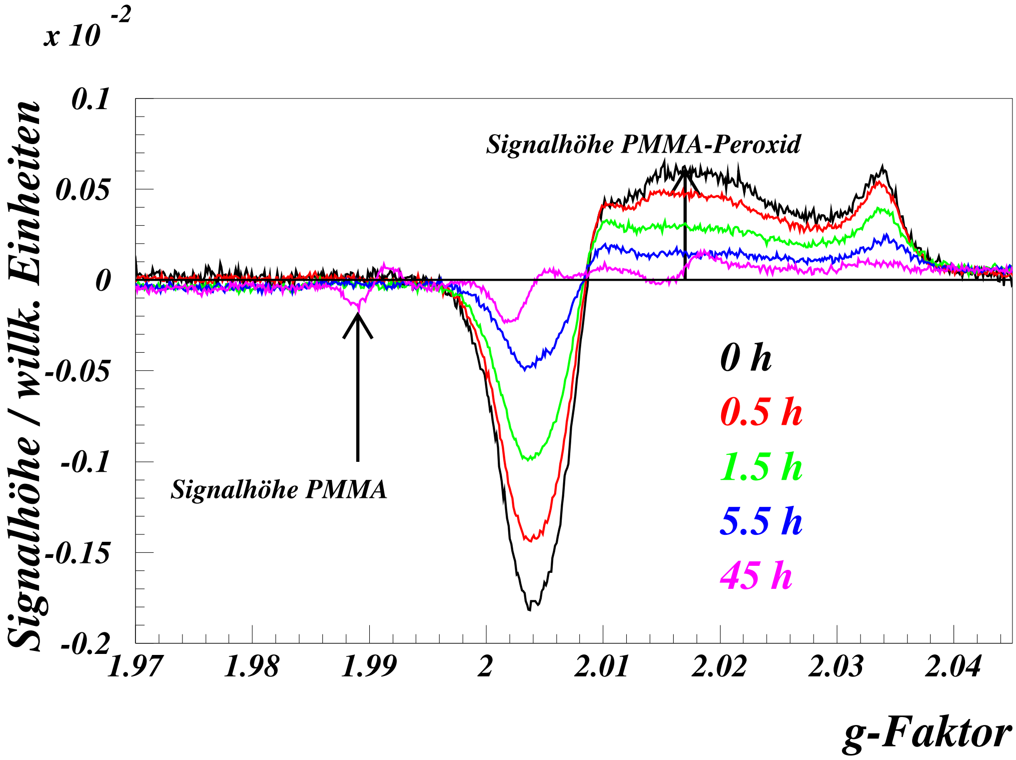


Abbildung 6.17: Zeitliche Entwicklung der ESR-Spektren einer mit 200 Gy bestrahlten PMMA-GS218-Probe von Röhm. Die Proben entstanden aus den 5mm starken PMMA-Platten.

Bei einer Bestrahlungsdosis von 200 Gy ist das Peroxid-Radikal nach 45 Stunden fast ausgeheilt, während das 9-Linien-Radikal (s. Abb. 6.17 und 6.18) aufgebaut wird. Zu berücksichtigen ist außerdem eine bei niedrigen Signalintensitäten auftretende Verschiebung der Baseline, die sich aus technischen Gründen nicht vermeiden lässt.
Wir nehmen an, dass das im Weiteren als PMMA-Peroxid beschrieben Radikal das Peroxid des PMMA-9-Linien-Radikals ist. Es scheint so zu sein, dass nur das 9-Linien-Radikal und das dazugehörige Peroxid bei den beobachteten Spektren eine Rolle spielen. Weitere Radikale, wie das Triplett- und Dublett-Radikal sind nach Bestrahlungsdosen $D < 1kGy$ nicht nachweisbar. Die Qualität der Messung erlaubt nur die Aussage, das weitere Radikale maximal in einer Konzentration von ca. 3% der Gesamtradikalkonzentration vorhanden sind. Dieser Wert ergibt sich aus einer Errechnung des Fehlers bei der Bestimmung der Radikalkonzentrationen in den Proben (s. Kap. D).
Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Radikalkonzentration nach Bestrahlung mit 200 Gy (s. Abb. 6.19) erkennt man, dass die Radikalkonzentration des Peroxids anfänglich in einem Prozess 2. Ordnung mit der Zeitkonstanten $\tau = 1,2h$ sinkt. Dies bedeutet, das die Peroxid-Radikale miteinander reagieren und die Migration der Peroxide im Polymer nach Prozess (1) beenden.

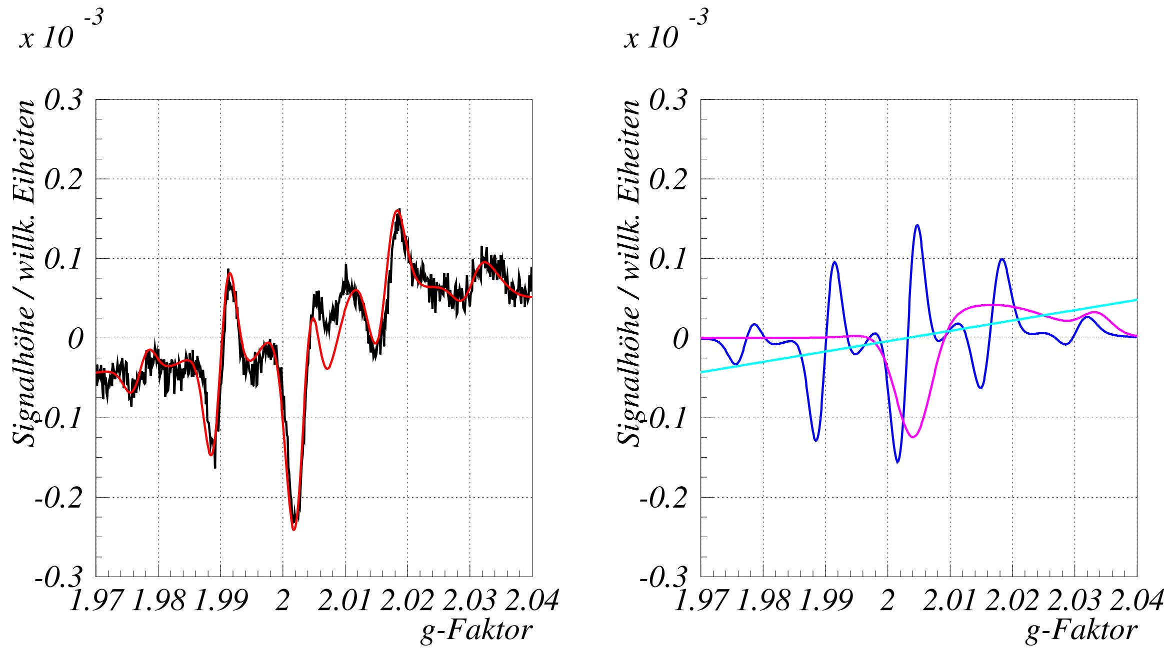


Abbildung 6.18: Das linke Bild zeigt das ESR-Spektrum von PMMA-GS218 45 Stunden nach γ-Bestrahlung mit 200 Gy. Das Spektrum stellt eine Mischung aus 9-Linien-Radikal und Peroxid-Radikal dar. Die mangelhafte Anpassung bei $g = 2.01$ ist auf die Fehler bei der Anpassung des Peroxids zurückzuführen (s. Abb. 6.16).
Im rechten Bild erkennt man die Zerlegung des ESR-Spektrums von GS218 (200 Gy) nach 45 Stunden. Die zyan-farbene Linie bedeutet eine Drift der Baseline.

$$\mathrm{R}O_2\bullet + \mathrm{R}O_2\bullet \rightarrow \mathrm{RO_2R} + \mathrm{O_2} \qquad (1)$$
$$\mathrm{RO_2}\bullet + \mathrm{RH} \rightarrow \mathrm{ROOH} + \mathrm{R}\bullet \qquad (2)$$

Nach dem Modell der Migration (s. Kap. Radikalkinetik) kann das Peroxid-Radikal mit dem Wasserstoff der Polymerkette reagieren (2). Dieser Prozess steht in Konkurrenz zur Terminierung der Peroxid-Radikale. Bei geringerer Dosis, und somit geringerer Radikal-Konzentration, ist die Migration des Peroxids mit der Bildung von $ROOH$ wahrscheinlicher als der Terminierungsprozess. Zurück bleibt eine ROOH-Gruppe (oder mehrere Gruppen) und ein radikalisiertes Polymer R•. Dieses Radikal wird unter Sauerstoffanwesenheit wieder bestrebt sein, ein Peroxid zu bilden. Bei steigender Dosis wird die Terminierung der Peroxide durch Wechselwirkung untereinander (1) wahrscheinlicher. Bei geringer Radikaldichte nach Terminierung der meisten Peroxide findet keine Terminierung über Prozess (2) mehr statt. So kommt es unter Sauerstoffmangel, erzeugt durch hohe Dosis oder Migration der Peroxid-Radikale, zur erneuten Bildung des 9-Linien-Radikals und einer $ROOH$-Gruppe (2) (s.Kap. 2.3.2). Der Sauerstoffmangel bewirkt, dass das 9-Linien-Radikal sich nicht zu Peroxid umsetzen kann. Bei einer Dosis von 200 Gy ist nach ca. 6 h der Zeitpunkt erreicht, an dem der Sauerstoff verbraucht ist.
Die Tatsache, dass der optische Schaden pro Dosis mit sinkender Dosis steigt [His95], könnte darauf hindeuten, dass die Bildung des $ROOH$-Komplexes der entscheidende

Prozess bei der Bildung des permanenten Schadens ist.
Während bei 160 und 200 Gy (s. Abb. 6.19, linkes Bild) anfänglich eine Umwandlung vom Peroxid in einem Prozess 2. Ordnung zu beobachten ist, ist diese nach 100 Gy nicht eindeutig der Fall. Die Anpassung entsprechender Funktionen an die gemessenen Daten sprechen eher für einen Prozess 1. Ordnung (s. Abb. 6.20).
Es ließ sich experimentell Folgendes ermitteln: Nach Bestrahlung mit 100 Gy sinkt die Peroxid-Konzentration P in einem exponentiellen Verlauf mit dem Proportionalitäts-Faktor κ (s. Abb. 6.20):

$$P = P_0 \cdot e^{-\kappa \cdot t}$$

Im Gegensatz dazu steigt die Konzentration R des 9-Linien-Radikals nach Bestrahlung mit 200 Gy nach 6 Stunden mit (s. Abb. 6.19, rechtes Bild):

$$R = R_0 \cdot (1 - e^{-\kappa' \cdot t}) \tag{6.11}$$

Dabei nimmt $\frac{1}{\kappa}$ für 100 Gy den Wert 20 (h) an und bei ca. 200 Gy ist $\frac{1}{\kappa'} = 6\ (h)$.

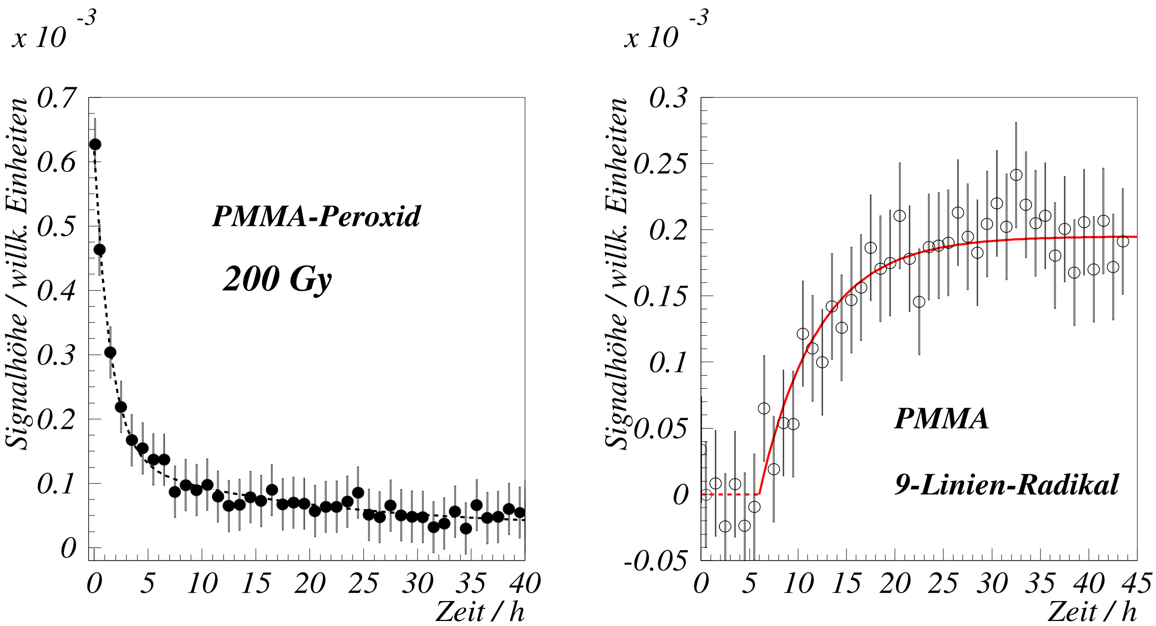


Abbildung 6.19: Das linke Bild zeigt die Ausheilung des PMMA-Peroxids in einer mit 200 Gy bestrahlten Probe, sowie die angepasste Kurve, die einen Zerfall zweiter Ordnung beschreibt.
Im rechten Bild ist die Produktion des 9-Linien-Radikals zu sehen. Sie beginnt 6 Stunden nach Bestrahlungsende und markiert den Zeitpunkt, an dem der gelöste Sauerstoff durch den Abbau des Peroxids in der Probe verbraucht ist. Die angepasste Kurve beschreibt die Bildung des PMMA-9-Linien-Radikals, das aus dem Zerfall des Peroxids in einem Prozess 1. Ordnung nach Gleichung 6.8 hervorgeht.

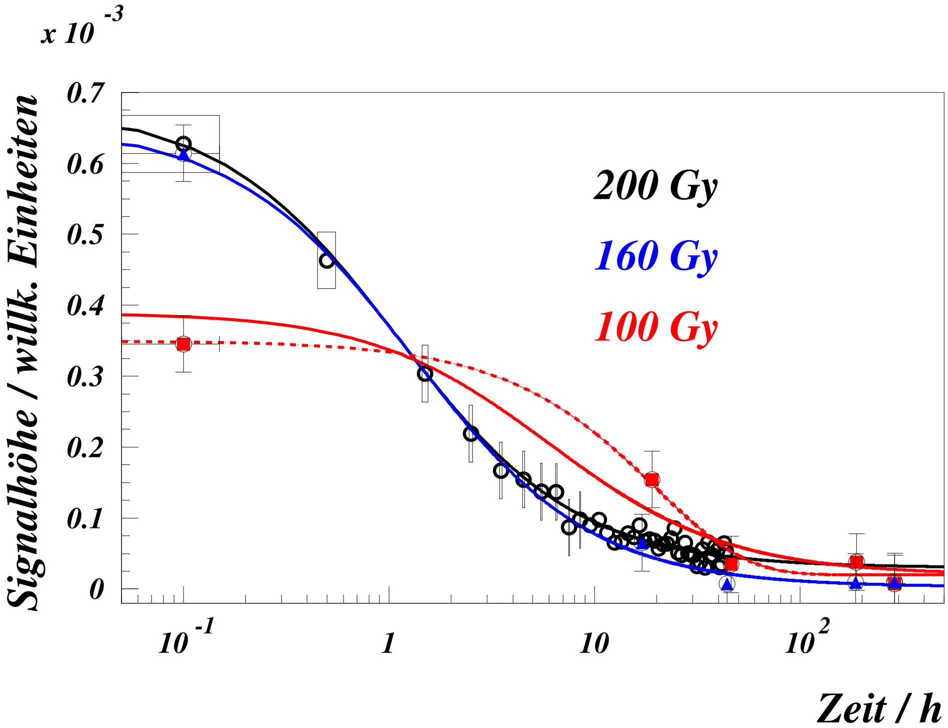


Abbildung 6.20: Vergleich der Ausheilung des PMMA-Peroxids bei 100, 160 und 200 Gy.
Die durchgezogenen Linien entsprechen einem Ausheilungsprozess 2. Ordnung. Die unterschiedlichen Signalhöhen am Ende der Ausheilungen resultieren aus unterschiedlichen Baseline-Verschiebungen der ESR-Messungen. Die relativ schlechte Anpassung der Messung der mit 100 Gy bestrahlten Probe mit einem Prozess zweiter Ordnung (durchgezogene Linie) zeigt, dass bei geringer Radikal-Konzentration die Peroxide nicht mehr untereinander in Wechselwirkung treten. Die Ausheilung folgt einem exponentiellen Verlauf (gestrichelte Linie).

Es lässt sich der Schluss ziehen, dass das 9-Linien-Radikal erst wieder aus dem Peroxid hervorgeht, nachdem der Sauerstoff in der Probe vollständig verbraucht ist und die Konzentration der Peroxide soweit gesunken ist, dass ihr weiterer Abbau in einem Prozess 1. Ordnung stattfindet. Es zeigt sich auch, dass die 9-Linien-Radikale sehr schnell mit dem Sauerstoff reagieren.
Die optischen Untersuchungen an PMMA von [His95] zeigen, dass schon bei Bestrahlungsdosen von 100 Gy ein Endschaden mit Absorptionsmaximum bei 280 nm vorhanden ist. Bei Ausheilungsbeginn hat die Absorptionskurve ein Maximum bei ca. 270 nm. Aus den ESR-Untersuchungen wissen wir aber, dass bei dieser Dosis die gebildeten Radikale sofort in das Peroxid umgesetzt werden und der in der Probe gelöste Sauerstoff ausreicht, eine messbare Bildung des 9-Linien-Radikals zu verhindern, bis alle Peroxid-Radikale terminiert sind. Die optische Absorption wird folglich durch eine Überlagerung der optischen Absorptionen des sich bildenden permanenten Schadens und des Peroxid-Radikals hervorgerufen. Das Peroxid hat ein Absorptions-Zentrum bei

270 nm. Die Absorption reicht bis zu einer Wellenlänge von 370 nm. Dieses Ergebnis zeigt gute Übereinstimmung mit [Bar82] und [Zou02].

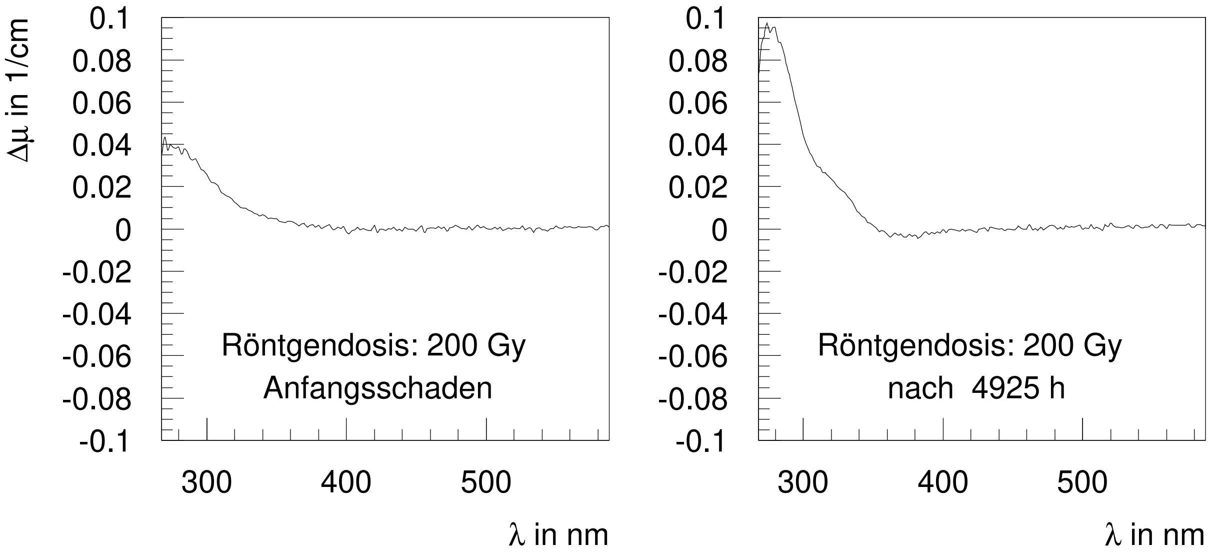


Abbildung 6.21: Untersuchungen von [His95] an PMMA der Firma Röhm (4.1 mm) zeigen, dass das Peroxid direkt nach Bestrahlung zum großen Teil für die optische Absorption verantwortlich ist (linkes Bild). Erst nach längerer Zeit bildet sich der Endschaden mit einem Maximum bei 280 nm (rechtes Bild). Reste des Peroxids bilden eine Schulter auf der Absorptionkurve im Bereich zwischen 305 und 350 nm.

Bei den mit 200 Gy bestrahlten Proben müsste, wenn das 9-Linien-Radikal im optischen Bereich absorbiert, diese Absorption zusätzlich zum Endschaden und dem Peroxid wenige Stunden nach Bestrahlung neu hinzukommen und sich im Laufe von Monaten wieder abbauen. Eine derartiges Absorptions-Zentrum wurde jedoch nicht beobachtet. Es könnte somit sein, dass das ROOH, gebildet durch Prozess (2), zu dem gebildeten permanenten Schaden beiträgt. Da dieser Prozess Sauerstoff verbraucht, wird sechs Stunden nach Bestrahlungsende das 9-Linien-Radikal aus dem Peroxid neu gebildet (s. Abb 6.19. Dieser Prozess dauert etwa 50 Stunden. Danach überwiegt der Abbau des 9-Linien-Radikals durch den in die Probe eindiffundierenden Sauerstoff. [His95] hat gezeigt, dass der Schadensaufbau sich über mehr als sieben Monate erstreckt. Aus diesem Grund ist nach 6,8 Monaten (4925 h) noch immer das Peroxid-Radikal in der Probe vorhanden. Das Peroxid macht sich als Schulter auf der Absorptionskurve im Bereich von 305 bis 360 nm bemerkbar. Im ausgeheilten Zustand ist diese Schulter im Absorptions-Spektrum nicht mehr zu erkennen (s. Kap. 6.1.6).
Dieser Mechanismus des Schadensaufbaus über die Umsetzung des Peroxid-Radikals zu ROOH wäre eine Begründung für die Tatsache, dass der permanente Schaden pro Dosis gerade bei niedrigen Dosen und unter Sauerstoffeinfluss besonders hoch ist (s. Kap 6.1.6. Der Schaden pro Dosis ist bei 100 Gy um einen Faktor 3 größer als im

Bereich von 3-10 kGy.
Der Endschaden hängt somit nicht entscheidend von der primär gebildeten Radikalkonzentration ab, sondern davon, wie oft Peroxid-Radikale bei ihrer Migration über Prozess (2) terminieren und das ROOH bilden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess (2) steigt unter Sauerstoff-Einfluss mit sinkender Peroxid-Radikaldichte. Je größer die (Peroxid)-Radikaldichte[10] im Polymer ist, desto höher wird die Wahrscheinlichkeit, dass die Radikale sich untereinander umsetzen.
Dass der Peroxid-Abbau von der Konzentration der Radikale abhängen kann, zeigt die Untersuchung der zeitlichen Änderung der Peroxid-Konzentration (s. Abb. 6.20). Für 200 Gy erfolgt die Ausheilung in einem Prozess 2. Ordnung. Für 100 Gy scheint ein Prozess 1. Ordnung bedeutend wahrscheinlicher zu sein.

[10] Bei hoher 9-Linien-Radikal-Konzentration erfolgt ein Abbau des 9-Linien-Radikals überwiegend in einem Prozess 2. Ordnung, ebenso wie das Peroxid sich mit steigender Peroxid-Konzentration zunehmend nach Prozess (1) zu RO_2R umsetzt. Beide Prozesse hinterlassen, soweit es aus dieser Analyse hervorgeht, keinen permanenten Schaden.

6.1.5 LET-Effekt in PMMA

Für die Untersuchungen der "Strahlenhärte" werden im Allgemeinen ^{60}Co-Bestrahlungsquellen verwendet, die γ-Strahlung mit einer Energie von 1,3 MeV emittieren. Für die Verwendung von Polymeren in zukünftigen Detektoren der Hochenergie-Physik, wie z. B. dem LHC (CERN) wird es von besonderer Bedeutung sein, den Einfluss von Neutronen auf die Polymere genauer zu studieren. Nach Berechnungen für die höheren Beschleuniger-Energien wird die mittlere Neutronenenergie in den Detektoren bei 1 MeV liegen. Der zu erwartende Neutronenfluss wird an den strahlenexponierten Stellen bei ca. $10^{15}\frac{n}{cm^2 Jahr}$ liegen.
Für den Vergleich der Strahlenschäden nach Neutronen und γ-Bestrahlung soll hier beispielhaft das GS233 herangezogen werden. Als Untersuchungs-Grundlage dienten die Daten einer 30 kGy γ-Bestrahlung und die Reaktor-Bestrahlungen mit $8,19 \cdot 10^{13}\frac{n}{cm^2}$ bis $2,4 \cdot 10^{15}\frac{n}{cm^2}$. Dies entspricht einer Gesamtdosis von $\approx$ 3 bis $\approx$ 90 kGy.

Best.-Ort	Str.	Dosis / kGy	$\dot{D}$ Gy/h	Atmosphäre
Ljubljana	n	3, 9, 30, 90	207000	Luft
Beiersdorf	γ	30	2000-3000	Luft

Tabelle 6.1: Bestrahlungs-Tabelle für die Untersuchung der LET-Abhängigkeit des PMMA.

In Kapitel 6.1.2 wurde gezeigt, dass alle PMMA-Radikale nach γ-Bestrahlung durch den Sauerstoffeinfluss über die Bildung von Peroxiden vernichtet werden. Zusätzlich finden auch Prozesse zwischen den PMMA-Radikalen statt, die ebenfalls zum Abbau der Radikale beitragen und zur Bildung neuer Radikale führen.
Der Vergleich der Radikal-Konzentrationen nach γ- und n-Bestrahlung zeigt, dass in den n-bestrahlten Proben bei gleicher Dosis erheblich mehr Radikale zu finden sind, als nach γ-Bestrahlug (s. Abb. 6.22). Insbesondere gilt dies für das 9-Linien-Radikal. Zusätzlich befinden sich noch das Dublett- und das Triplett-Radikal in der Probe, deren Konzentration nach n-Bestrahlung knapp 25% über denen der γ-bestrahlten Proben liegen.
Das Ausheilverhalten der Radikale erfolgt nach γ-Bestrahlung bei einer Dosis von 30 kGy in einem Prozess 2. Ordnung (s. Kap. 6.1.2). Das Triplett-Radikal zeigt zusätzlich einen Build-up, der durch den Zerfall des 9-Linien-Radikals bedingt ist.
Die Untersuchung der n-bestrahlten PMMA-Proben ergab für das 9-Linien-Radikal ein deutlich verändertes Ausheilverhalten im Vergleich zu den γ-bestrahlten Proben. Der Zerfall des 9-Linien-Radikals nach n-Bestrahlung kann nur bedingt durch einen Zerfall 2. Ordnung beschrieben werden (s. Abb. 6.22, schwarze durchgezogene Linie). Würde man einen derartigen Prozess an die Messdaten anpassen, so gelänge man zu einem praktisch unmöglich hohen Ausgangswert ($A_{9-Linien_{t=0}}$), der den Ausgangswert der γ-Bestrahlung um mehr als das 10-fache übertreffen würde.
Vielmehr scheint es so zu sein, dass die Konzentration des 9-Linien-Radikals für mehrere Tage bis zu einer Woche nach Neutronen-Bestrahlung und möglicherweise für

ca. einen Tag nach γ-Bestrahlung konstant bleibt (s. Abb. 6.9), bzw. nur durch den eindiffundierenden Sauerstoff gemindert wird. Es hat den Anschein, als würden die 9-Linien-Radikale auch nach Bestrahlung über einen Zeitraum von mehreren Tagen gebildet und gleichzeitig abgebaut. Erst danach erfolgt eine Verringerung der Radikal-Konzentration durch alleinigen Radikal-Abbau.

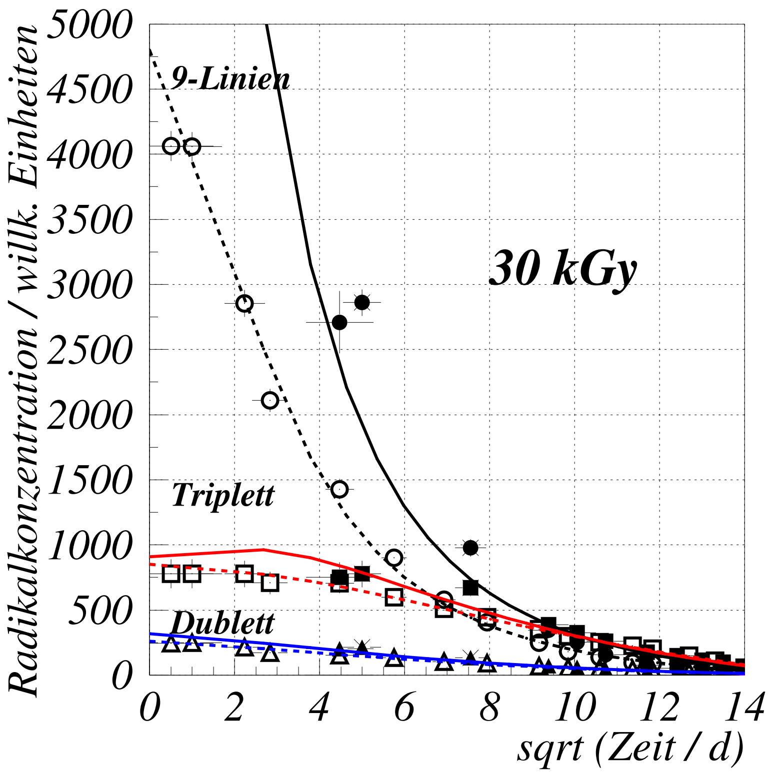


Abbildung 6.22: Zeitabhängigkeit der Radikalkonzentrationen in PMMA GS233 30 kGy Bestrahlung in Luft. Die durchgezogenen Linien geben die Neutronen-Bestrahlungen wieder, die gestrichelte die γ-Bestrahlung.
Die "Neutronen-Daten" wurden in zwei Bestrahlungen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten im April 2001 und Januar 2002 gewonnen. Die zweite Bestrahlung ist an dem sternförmigen Fehlerbalken zu erkennen.

Aber auch der weitere Verlauf der Ausheilung des 9-Linien-Radikals nach mehr als drei Wochen in n-bestrahlten Proben lässt sich nicht durch einen Prozess zweiter Ordnung beschreiben (s. Abb. B.5 und B.6). Dies gilt insbesondere für n-Dosen von 90 kGy und mehr (s. Abb. 6.23). Somit kann nur angenommen werden, dass die Ausheilung des 9-Linien-Radikals nach n-Bestrahlung anderen oder zusätzlichen Mechanismen gehorcht. Die Ausheilung des Dublett- und Triplett-Radikals folgt auch nach n-Bestrahlung dem erwarteten Ausheilprozess zweiter Ordnung (s. Abb. 6.23).
Betrachtet man die Radikalkonzentration in PMMA GS233 bezogen auf den sauer-

stofffreien Teil der Probe, so ergeben sich Radikal-Konzentrationen wie in Abb. 6.24 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist ein "Build-up" des Triplett-Radikals über ca. 25 Tage. Die Phase des "Build-up" kann aber bei den verschiedenen Materialien von unterschiedlicher Dauer sein (s. Kap. 6.1.2). Sie ist z. B. beim GS233 bedeutend kürzer als beim PMMA GS218 (4,2mm). Dies lässt auf unterschiedliche Migrationsgeschwindigkeiten für die Radikale schließen.

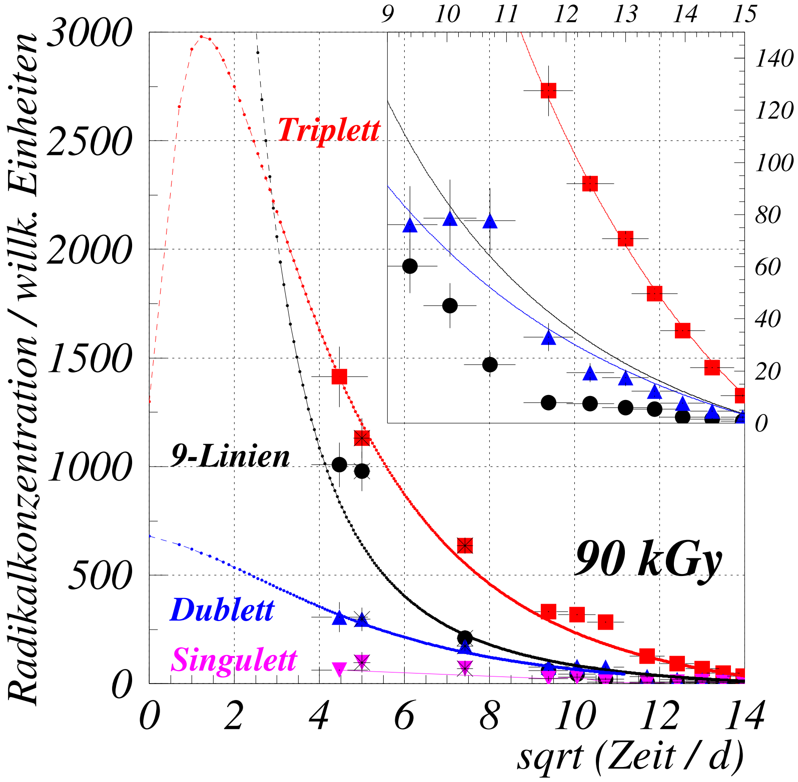


Abbildung 6.23: Änderung der Radikalkonzentration in PMMA GS233 nach n-Bestrahlung mit 90 kGy. Die Konzentrationsänderung des 9-Linien-Radikals lässt sich bei n-Bestrahlung nicht durch einen Prozess zweiter Ordnung anpassen. Die Radikal-Konzentration ändert sich schneller. Das Fenster stellt vergrößert die Radikalkonzentrationen kurz vor Ausheilungsende dar. Es ist zu erkennen, dass die Ausheilung des 9-Linien-Radikals (schwarze Kreise) schneller erfolgt, als in einem Prozess 2. Ordnung (schwarze Linie).

Deutlich zu erkennen ist, dass eine erhöhte anfängliche Radikalkonzentration letztendlich zu einer schnelleren Ausheilung der Radikale untereinander führt. Dies bedeutet, dass der Ausheilungsprozess nicht allein von der Sauerstoffdiffusion abhängig ist.
Während, von geringen Dosen ausgehend, die Ausheilzeit des Materials anfänglich mit der Radikalkonzentration steigt, weil die Bildung und Migration der Peroxide Sauerstoff verbraucht, so sinkt die Ausheilzeit der Proben für Bestrahlungsdosen $D_\gamma > 30kGy$

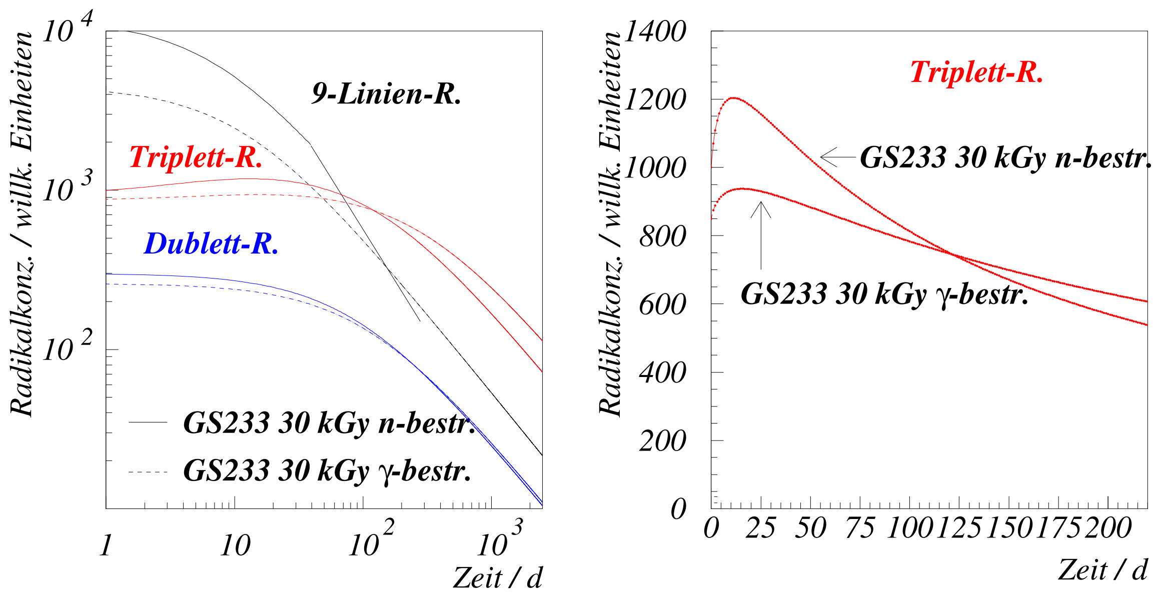


Abbildung 6.24: Zu erwartender Verlauf der in PMMA GS233 enthaltenen Radikalkonzentrationen unter Sauerstoffabschluss. Gezeigt ist die Radikalkonzentration nach 30 kGy γ- und n-Bestrahlung. Die Triplett-Radikalkonzentration zeichnet sich sowohl nach γ- als auch nach n-Bestrahlung durch einen Build-up aus. Dieser ist nach n-Bestrahlung allerdings bedeutend höher. Die Kurve für das 9-Linien-Radikal nach n-Bestrahlung endet nach 279 Tagen. Die Ausheilung folgt *nicht* einem Prozess zweiter Ordnung und lässt sich deshalb nicht über den gemessenen zeitlichen Bereich extrapolieren.

wieder. Dies geschieht aufgrund der schnelleren Reaktionen der Radikale untereinander. Dabei terminiert ein zunehmend hoher Prozentsatz der Radikale ohne Sauerstoff-Verbrauch.

Die Tatsache, dass sich die Konzentrationkurven der einzelnen Radikale von n- und γ-bestrahltem PMMA schneiden und sich nicht asymptotisch einander annähern, bedeutet, dass bei gleicher Gesamtzahl der Radikale in der Probe die Konzentration der Radikale in den Spurs nach n-Bestrahlung höher ist, als nach γ-Bestrahlung (s. Kap. 2.2.3). Der daraus resultierende geringere mittlere Abstand der Radikale führt zu einer schnelleren Ausheilung der Radikale im Vergleich zu einer γ-Bestrahlung.

6.1.6 PMMA-Endschaden

Für den Bau von Detektorkomponenten von besonderem Interesse ist die permanente Änderung der Absorption. Diese erhöht sich im Laufe der Zeit durch die akkumulierte Dosis. Der permanente Schaden, oder auch Endschaden genannt, ist die Änderung in der Absorption des Materials, nachdem sich die durch ionisierende Strahlung gebildeten Radikale abgebaut haben (s. Kap. 6.1.4 und 6.1.5). Übrig bleibt ein von der Dosis D und der Bestrahlungsart (γ, $e^{\pm}$, p, n, Ion, ...), abhängiger permanenter Schaden. Die Dosisleistung spielt beim PMMA nach [Bus92] für den Endschaden keine Rolle[11].
Es soll hier ein Vergleich zwischen γ- und n-bestrahltem PMMA erfolgen. Aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in PMMA erfolgt die Ausheilung des veränderlichen Schadens je nach Probenstärke in einigen Monaten bis zu einigen Jahren. Einige Ergebnisse werden in vollständiger Form erst in [Goe] vorliegen. Es bietet sich aber dennoch ein Vergleich älterer γ-bestrahlter Proben [Bod97] mit jenen Proben an, die im Reaktor in Ljubljana 2001 bestrahlt worden sind.
Zwei Typen von von PMMA sollen untersucht werden: Das bis in den UV-Bereich transparente GS218 und das mit UV-Absorber ausgestattete GS233.

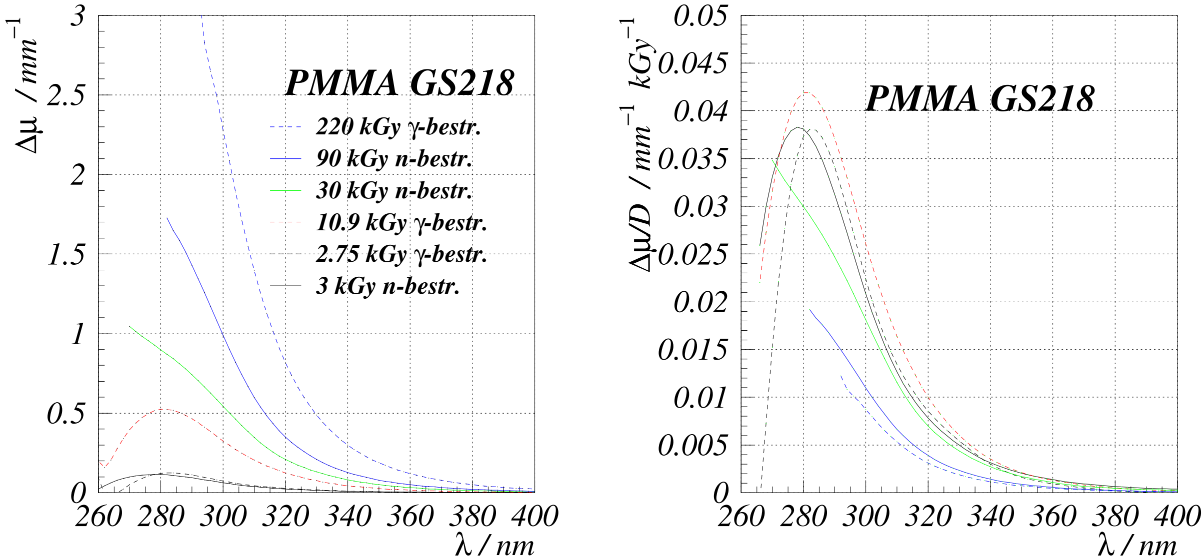


Abbildung 6.25: Linkes Bild: Optische Absorption von PMMA GS218 nach Ausheilung des veränderlichen Schadens. Dargestellt ist ein Vergleich von γ- und n-bestrahltem Material in einem Dosisbereich von 2.7 - 220 kGy.
Rechtes Bild: Absorption in PMMA GS218 nach Ausheilung des veränderlichen Schadens normiert auf 1 kGy.

[11] Untersucht wurde die Abhängigkeit des permanenten Schadens von der Dosisleistung bis zu 2 kGy/h.

Neben dem Absolutbetrag des permanenten Schadens (s. Abb. 6.25 und 6.26) ist der Schaden pro Dosis ein hilfreiches Maß zur Abschätzung zukünftiger Strahlenschäden. Die Schadenshöhe wird hier bestimmt anhand der Absorptionsänderung bei 290 nm. Bei dieser Wellenlänge lassen sich alle von uns bestrahlten Proben noch untersuchen. Bei geringeren Wellenlängen sind mit 220 kGy bestrahlte Proben bereits undurchsichtig. Der Anstieg des Schadens mit der Dosis ist für niedrige Dosen von wenigen kGy bedeutend höher als für Dosen von 30 kGy an aufwärts (s. Abb. 6.27). Dies lässt darauf schließen, dass die Schadensbildung von mehreren Prozessen abhängig ist.
Es ist unklar, ob ein Teil des permanenten Schadens unmittelbar durch die Bestrahlung gebildet wird und somit nach Bestrahlungsende schon vorhanden ist. Es wurde aber gezeigt, dass zumindest ein Teil des permanenten Schadens durch chemische Reaktionen des Peroxid-Radikals hervorgerufen wird (s. Kap. 6.1.4). Je nach Dosis und Bestrahlungsart wird ein von der anfänglichen ($t = 0$) Radikalkonzentration abhängiger Endschaden gebildet.

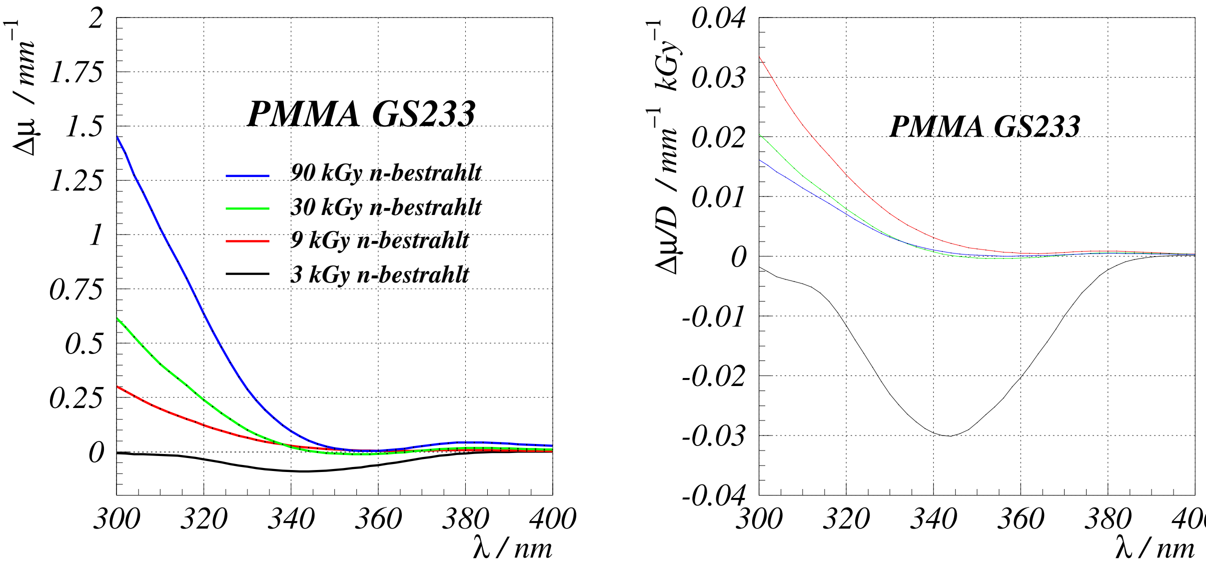


Abbildung 6.26: Linkes Bild: Optische Absorption in PMMA GS233 nach Ausheilung des veränderlichen Schadens nach n-Bestrahlung in einem Dosisbereich von 3 - 90 kGy.
Rechtes Bild: Absorption in PMMA GS233 nach Ausheilung des veränderlichen Schadens normiert auf 1 kGy.

Die von der Dosis abhängige Schadensentwicklung beim PMMA GS233 ist ähnlich der des PMMA GS218 (s. Abb.6.26). Zusätzlich wird die Absorption des Endschadens im UV-Bereich wird überlagert durch eine erhöhte Transparenz aufgrund der Zerstörung der UV-Absorber im GS233. Die hier untersuchten Proben wurden nur im Reaktor bestrahlt. Beide Effekte, erhöhte Absorption durch Zerstörung der PMMA-Matrix und erhöhte Transparenz durch Zerstörung des UV-Absorbers, kompensieren sich für Wellenlängen oberhalb von 340 nm ($D \geq 10 kGy$). Für kürzere Wellenlängen überwiegt die

Erhöhung der Absorption.

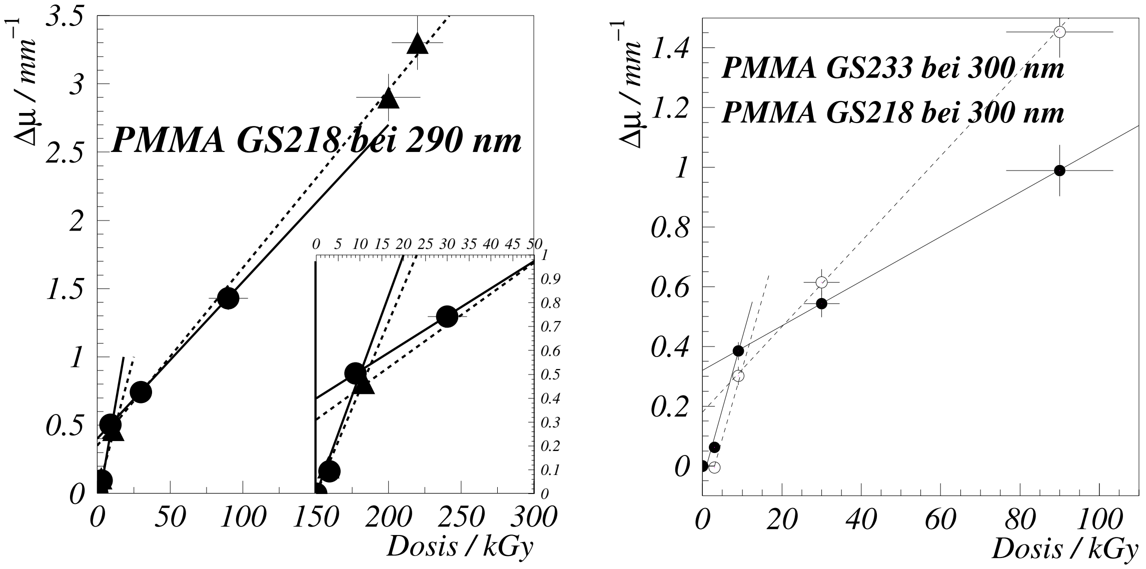


Abbildung 6.27: Linkes Bild: Darstellung der Absorptionsänderung in Abhängigkeit von der Dosis. Die Dreiecke sind Daten aus γ-Bestrahlungen, die Kreise aus n-Bestrahlungen. Bezogen auf die n-Bestrahlung zeigen die γ-bestrahlten Proben einen um 20% größeren Absorptionsanstieg.
Rechtes Bild: Vergleich der Entwicklung des permanenten Schadens von PMMA GS218 und GS233. Auf Grund des Einflusses des UV-Absorbers ist es hier nicht möglich, den Vergleich bei einer Wellenlänge von 290 nm durchzuführen. Alternativ wurden 300 nm gewählt.
Allgemein ist die Strahlenempfindlichkeit, also der Schaden pro Dosis, bei Dosen unter 10 kGy höher als bei höheren Dosen.

Die Radikalkonzentration ist aber nicht nur dosisabhängig, sondern insbesondere bei n-Bestrahlung durch den hohen LET und den gebildeten Spurs auch stark lokalisiert und nicht wie nach γ-Bestrahlung homogen im Material verteilt (s. Kap. 2.3). Die hohe Radikalkonzentration in den Gebieten um die Spurs führt zu einer im Vergleich zur γ-Bestrahlung erhöhten Abbaurate der Radikale. Damit stehen im folgenden Ausheilungsverlauf weniger Radikale zu Verfügung, die durch Sauerstoff oxidiert werden (s. Kap. 6.1.5) .
Schadensbildend wirkt der Prozess (2) aus Kapitel 6.1.4. Bei hoher Peroxid-Bildungsrate kann der Schaden niedriger ausfallen als bei geringer Peroxid-Bildungsrate. Hier liegt auch die Ursache für die uneinheitlichen Untersuchungs-Ergebnisse des Endschadens. Teilweise [Hol01] führen diese Prozesse zu einem geringeren Endschaden nach n-Bestrahlung. Dieses Ergebnis wurde durch [Goe] jedoch nicht bestätigt. Um genauere Prognosen über den Endschaden machen zu können, müssten genauere Kenntnisse über die chemischen Reaktionen der Peroxid-Radikale vorliegen.

6.2 Strahlenschäden in Polystyrol

6.2.1 Veränderliche Strahlenschäden in Polystyrol

Aufgrund seiner hohen optischen Transparenz und seine besonderen Strahlenhärte ist Polystyrol ist eines der bevorzugten Basismaterialien für Kunststoffszintillatoren (s. Kap. 5.2). Der transparente Bereich von unbestrahltem Polystyrol erstreckt sich über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich und wird im UV-Bereich bei ca. 280 nm begrenzt (s. Abb. 6.28). Wie beim PMMA lässt sich auch beim Polystyrol der beobachtete Strahlenschaden in einen veränderlichen Schaden (s. Abb.6.29), hervorgerufen durch Radikale, und einen permanenten Schaden (s. Kap. 6.2.3 und 6.2.4) einteilen. Verbunden mit der Strahlenhärte ist die Fähigkeit des Materials, aufgrund der relativ hohen Sauerstoff-Diffusionsgeschwindigkeit die entstandene Radikale schnell abzubauen und damit den optischen Strahlenschaden zurückzubilden.

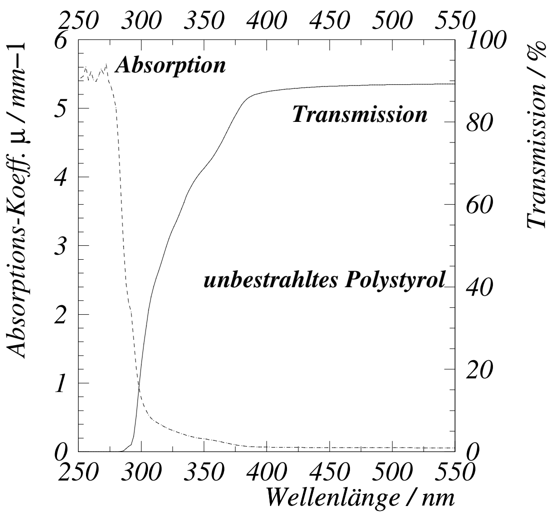


Abbildung 6.28: Transmission und Absorptions-Koeffizient von unbestrahltem PS

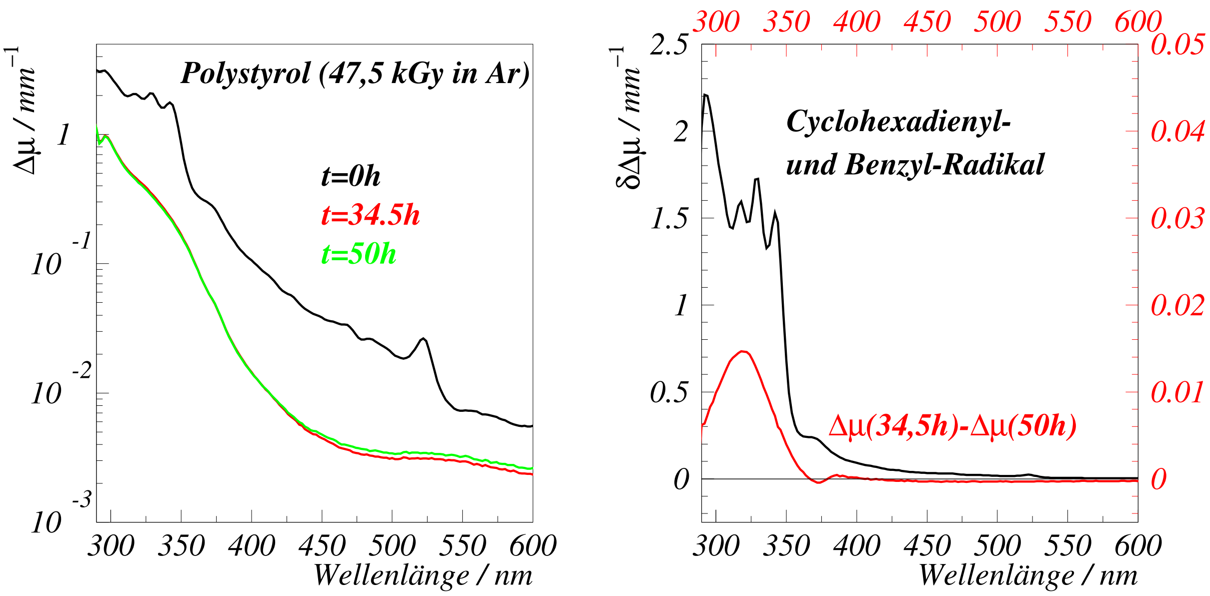


Abbildung 6.29: Linkes Bild: Optischer Schaden in Polystyrol nach γ-Bestrahlung mit 47,5 kGy in Argon und Ausheilung in Luft (Bestrahlung in Melsungen). Rechtes Bild: Schadensabbau vom Ausheilungsbeginn (t=0 h) bis zur Sauerstoffsättigung in der Probe(t=34.5 h) (schwarz) und Schadensabbau im Verlauf der Peroxid-Radikal-Ausheilung ($34,5h < t < 50h$) (rot).

Die Bestrahlungen für diese Untersuchungen wurden sowohl in Luft als auch in Argon durchgeführt (s. Tab. 6.2).

Best.-Ort	Str.	Dosis / kGy	$\dot{D}$ kGy/h	Atmosphäre	frakt.
Beiersdorf	γ	30	2-3	Luft	ja
Melsungen	γ	47,5	ca. 5	Argon	nein

Tabelle 6.2: Bestrahlungs-Tabelle für die Untersuchungen des veränderlichen Polystyrol-Schadens.

Der veränderliche Schaden wird hervorgerufen durch vier Radikale, die in Kap. 5.2 beschrieben wurden. Es handelt sich um das Benzyl-Radikal und das Cyclohexadienyl-Radikal, um ein unbekanntes Radikal, welches ein Singulett bei der ESR-Spektroskopie hinterlässt und das Benzyl-Peroxid-Radikal. An den ESR-Spektren (s. Abb. 6.30, rechtes Bild) des unausgeheilten Polystyrols erkennt man, dass durch Bestrahlung unter Schutzgas unterhalb einiger 10 kGy vor allem das Benzyl-Radikal gebildet wird. Die sauerstofffreie Atmosphäre sorgt dafür, das keine Peroxid-Radikale gebildet und somit die Radikale insgesamt vernichtet werden (s. Kap 6.2.2). Die Peroxide werden erst nach dem Kontakt der Probe mit dem Luftsauerstoff gebildet.

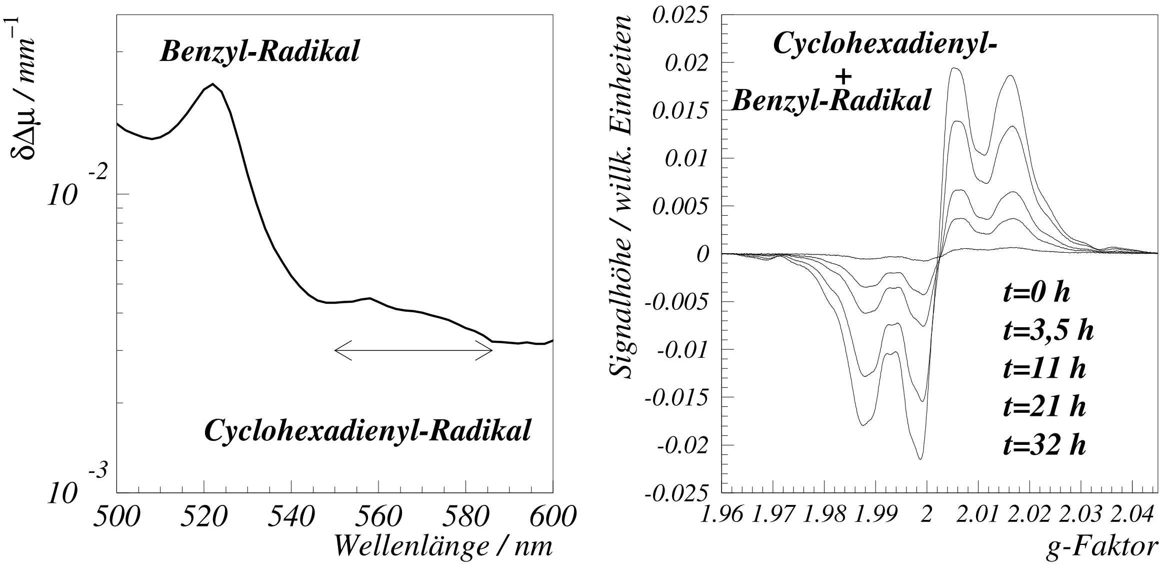


Abbildung 6.30: Schadensabbau von PS nach 47,5 kGy-Bestrahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich (links) und in dessen ESR-Spektren (rechts).

Die optischen Absorptionszentren des veränderlichen Schadens (s. Abb. 6.29 und 6.30), die hervorgerufen werden durch das Benzyl-Radikal, liegen im Wesentlichen im UV-

Bereich und einem Absorptionsmaximum bei 520 nm [Wal93] und [Zou02]. Die Absorptionsbanden erleiden im Vergleich zu den in Lösung untersuchten Radikalen [Wal93] eine Verschiebung um ca. 30 nm zu größeren Wellenlängen. Das Cyclohexadienyl-Radikal ist nur an einer Absorptionsbande im gelben Wellenlängenbereich (s. Abb. 6.30) nachzuweisen und das Peroxid, nach Ausheilung des Benzyl-Radikals, bei Wellenlängen unterhalb von 350 nm (s. Kap. 6.2.2). Zusätzlich wird eine optische Absorption unterhalb von 380 nm gebildet. Dies ist der Wellenlängenbereich, in dem nach vollständiger Ausheilung des veränderlichen Schadens, hervorgerufen durch das Benzyl-Radikal, ein starker Anstieg des permanenten Schadens zu erkennen ist (s. Kap. 6.2.3). Der Abbau des Peroxids oder des Singulett-Radikals könnte somit mit der Bildung des permanenten Schadens in Verbindung gebracht werden.
Den wesentlichen Anteil am veränderlichen Schaden zu Beginn der Ausheilung ($t = 0$) hat das Benzyl-Radikal (s. Abb. 5.10). Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass das Cyclohexadienyl-Radikals auch nur schwach im ESR-Spektrum nachweisbar ist (s. Abb. 6.28). Das Peroxid- und das Singulett-Radikal sind zu diesem Zeitpunkt nicht nachweisbar.

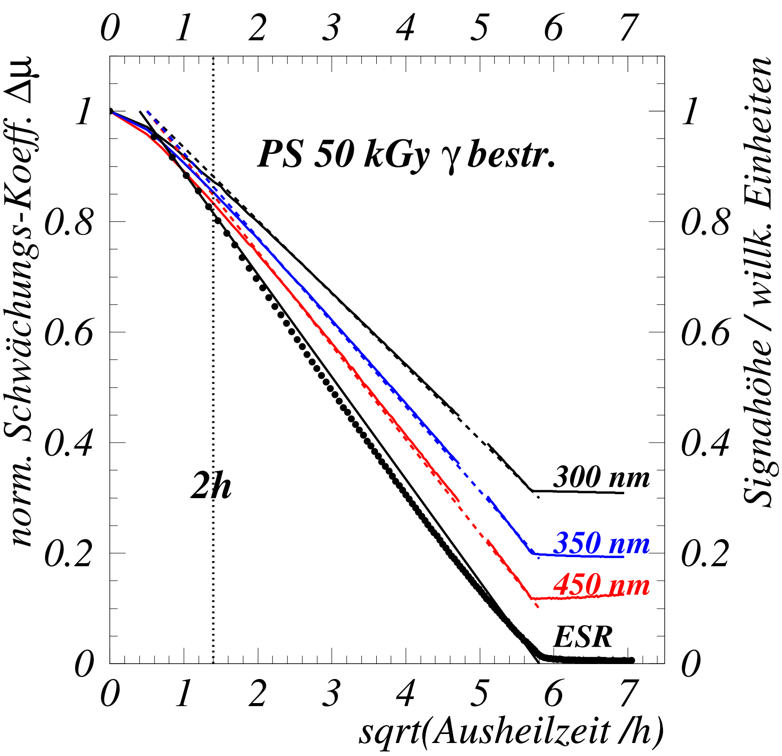
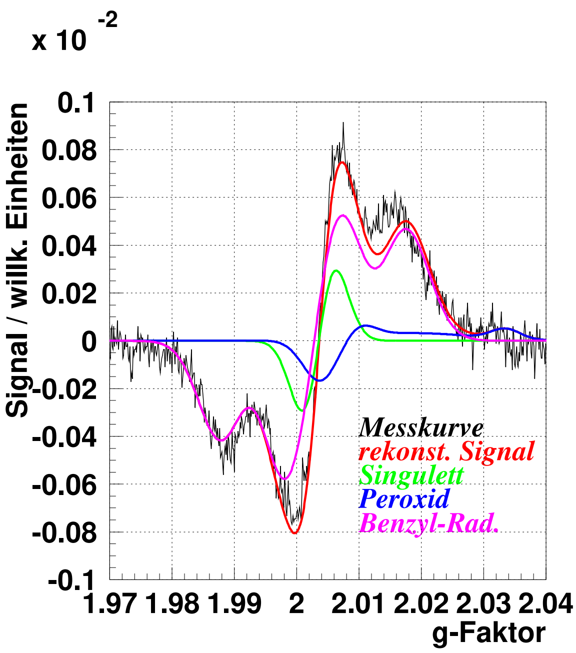


Abbildung 6.31: Normierte zeitliche Änderung der Radikal-Konzentration und Schwächungs-Koeffizienten $\Delta\mu$ in Polystyrol. Bestrahlt wurde mit einer γ-Dosis von 47,5 kGy in Argon. Die Ausheilung erfolgte in Luft.

Der Abbau der Benzyl-Radikale führt zu einer Erhöhung der Transparenz des Polystyrols im blauen und ultravioletten Spektralbereich und somit zu einer Verringerung

des Schwächungs-Koeffzienten (s. Abb 6.31). Die Folge ist ein permanenter Strahlenschaden, der von der Bestrahlungsart und der Atmosphäre, unter der die Bestrahlung stattfindet, abhängig ist (s. Kap. 6.2.3).
Die Ausheilzeit des Benzyl-Radikals hängt von der Sauerstoffdiffusion und somit von der Probengeometrie ab. Außerdem spielt die Radikalkonzentration für die Ausheilzeit eine entscheidende Rolle, da die Vernichtung der Radikale Sauerstoff bindet (s. Kap. 2.3.3), der nicht weiter in die Probe eindiffundieren kann. Der Zeitpunkt, an dem die Benzyl-Radikale infolge von Sauerstoff vernichtet sind, lässt sich an der Änderung des ESR-Spektrums ablesen (s. Abb. 6.37). Zurück bleibt das Benzyl-Peroxid-Radikal und ein geringer Anteil des Singulett-Radikals (s. Kap. 6.2.2).
Bei den Untersuchungen der Szintillatoren SCSN38 und SCSN81-T2 zeigt sich, dass an die Stelle des Singuletts ein Radikal mit einem Dublett-Spektrum tritt (s. Kap. 6.2.2 und [Bod97]). Die Form des Spektrums gibt keinen direkten Aufschluss über den hier vorliegenden Radikaltyp. Es scheint sich auch nicht um das von [Har69] beschriebene Singulett zu handeln. Möglicherweise haben wir es hier mit dem Benzophenyl-Radikal zu tun (s. Kap. 5.2). Dieses Radikal zerfällt in einem Prozess 1. Ordnung teilweise bis unter die Nachweisgrenze, teilweise auf einen deutlich messbaren Endschaden. Außerdem scheint die Bildung des Singulett-Radikals durch Sauerstoff begünstigt zu werden. Ein allgemein gültiger Zusammenhang lässt sich aber nicht ableiten, da der Messfehler dieser Untersuchungen zu groß ist.



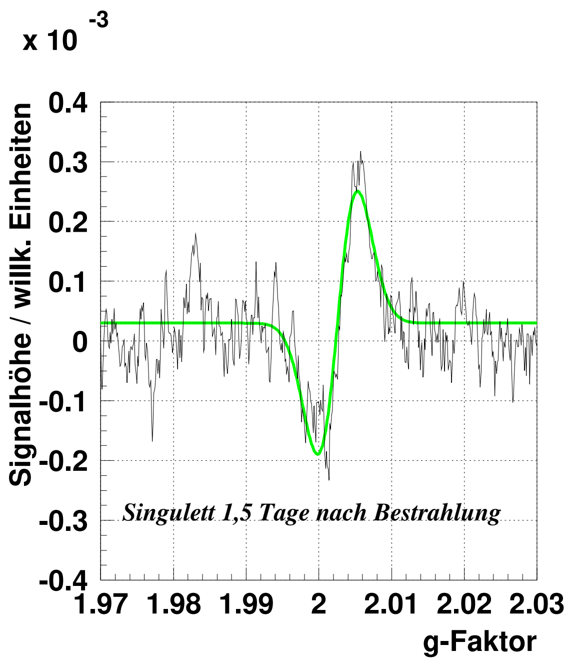


Abbildung 6.32: Linkes Bild: ESR-Spektrum einer mit 30 kGy in Luft bestrahlten PS-Probe. Die Ausheilung ist hier bereits sechs Stunden nach Bestrahlung weit fortgeschritten. Das Benzyl-Radikal ist fast ausgeheilt.
Rechtes Bild: 1.5 Tage nach Ausheilungsbeginn. Nur das Singulett-Radikal ist noch vorhanden. Dieses Radikal heilt in reinem Polystyrol innerhalb weniger Tage aus.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass das Benzyl-Radikal den wesentlichen Anteil an den veränderlichen optischen Schäden bei in Schutzgas bestrahltem Polystyrol hat. Die optischen Absorptionen des Cyclohexadienyls sind bis 50 kGy kaum nachweisbar (s. Abb. 6.30). Erst der Kontakt mit Luft-Sauerstoff bewirkt die Bildung von Peroxiden (s. Kap. 6.2.2).

6.2.2 Polystyrol-Peroxid

Das Polystyrol-Peroxid-Radikal wird gebildet durch Oxidation des Benzyl-Radikals $R\bullet$ mit Sauerstoff (1). Wir wissen aus den Untersuchungen des PMMA-Peroxids, dass dort das Peroxid auf zwei Wegen ((2) und (3)) weiterreagieren kann:

$$
\begin{aligned}
R\bullet + O_2 &\rightarrow RO_2\bullet && (1)\\
\mathrm{R}O_2\bullet + \mathrm{R}O_2\bullet &\rightarrow \mathrm{RO_2R + O_2} && (2)\\
\mathrm{R}O_2\bullet + \mathrm{RH} &\rightarrow \mathrm{ROOH + R}\bullet && (3)
\end{aligned}
$$

Die Reaktion (2) bedeutet eine Ausheilung des Peroxids in einem Prozess zweiter Ordnung, während die Reaktion (3) eine Ausheilung in einem Prozess erster Ordnung bedeutet. Der Migrationsprozess (3) beschreibt eine sich wiederholende Termination des Peroxids zu $ROOH$ und die erneute Bildung eines Peroxid-Radikals über Prozess (1). Für die Untersuchung der Radikalkinetik in Polystyrol wurden Messungen an den Fasern BCF98 (BICRON) und SCSF81 (KURARAY) sowie an Polystyrol-Platten (GOODFELLOW) und Szintillatorplatten SCSN38 (KURARAY) herangezogen. Die Vielzahl der Messungen resultiert aus der Beobachtung, dass der Nachweis des Peroxids im Polystyrol durch die schnelle Sauerstoffdiffusion und insgesamt niedrige Radikalkonzentration[12] erschwert wird.
Für die Untersuchungen wurden die Proben sowohl unter Luft-Atmosphäre als auch unter Argon bestrahlt. Letztere Methode bietet die Möglichkeit, die Bildung des Peroxids zu beobachten.
Nach Bestrahlung an Luft liegt es nahe, die Untersuchungen zeitlich möglichst eng an die Bestrahlung anzuschließen. Um die Zeit zwischen Bestrahlung und Untersuchung möglichst kurz zu halten, wurden die Bestrahlungen an unserer 100 kV Röntgenröhre durchgeführt. Die Dosisleistung beträgt, je nach Bestrahlungsposition ca. 40 bis 60 Gy/h. Diese Dosisleistung genügt nicht, um in einer Polystyrol-Faser von 3 mm Durchmesser bei Bestrahlung in Luft eine messbare Konzentration an Radikalen zu erzeugen. Weder das Benzyl-, noch das dazugehörige Peroxid-Radikal sind nachweisbar.
Anders ist die Situation, wenn statt reinen Polystyrols eine PS-Faser (BCF98) oder Szintillator-Faser Verwendung findet. Die Fasern besitzen ein PMMA-Cladding, welches die Sauerstoff-Diffusion stark behindert. Die Folge ist ein äußerst verlangsamter Radikalabbau, der dazu führt, dass das Peroxid größere Konzentrationen erreicht. Solange die Peroxid-Radikalkonzentration gering ist, erfolgt die Umsetzung des Radikals über Prozess (3). Damit steigt die Peroxid-Konzentration mit der Bestrahlung an.
Setzt bei sehr hoher Peroxid-Konzentration vermehrt Prozess (2) ein, so wird die Peroxid-Konzentration einen Grenzwert erreichen.

[12] Es wird in Polystyrol bei gleicher Dosis nur ca. 1,7% der Radikalkonzentration gebildet, wie im PMMA.

6.2.2.1 Untersuchung des Polystyrol-Peroxid nach Bestrahlung in Luft

Für die Untersuchung des Polystyrol-Peroxids in Luft wurden die Szintillatorfasern SCSF81 (2mm) und SCSF81 Y7 (1mm) herangezogen. Es wurden Bestrahlungen mit 600 Gy und 8 kGy in Luft durchgeführt.
Die Fasern bestehen aus einem Polystyrol-Kern angereichert mit einem Fluoreszenzfarbstoff[13] und einem Mantel (Cladding) aus PMMA mit einer Stärke von 5% des Faserdurchmessers. Das Cladding ist so dünn, das es bei der verwendeten Dosisleistung mit Sauerstoff gesättigt bleibt und somit das ESR-Spektrum nicht durch PMMA-Radikale überlagert wird.
Für geringe Dosen von ca. 600 Gy liegt die Konzentration des Peroxids unterhalb der Nachweisgrenze (s. Abb. 6.33). Dies ist bedingt durch den Geringen G-Wert des Polystyrols[14]. Nach Bestrahlung ist nur ein Singulett-Spektrum zu erkennen[15], welches in einem Prozess erster Ordnung bis auf einen permanenten Anteil zerfällt (s. Abb. 6.34). Der ausheilende und der permanente Anteil sind im ESR-Spektrum sehr ähnlich, aber nicht immer identisch. Ob es sich wirklich um zwei unterschiedliche Radikalspezies handelt, ist unklar. Möglicherweise bleiben Reste des Radikals in Form sterischer Gruppen zurück[16].

Wird die Dosis auf ca. 8 kGy erhöht, so ist deutlich die Bildung des Polystyrol-Peroxid-Radikals zu erkennen (s. Abb. 6.33), gemischt mit einem geringen Anteil des Singulett-Radikals. Das Peroxid heilt in diesem Experiment nach Bestrahlungsende (t=0) in einem Prozess zweiter Ordnung aus (s. Abb. 6.34). Nach Ausheilung des Peroxid-Radikals bleibt das Singulett-Radikal zurück, dessen Konzentration sich im weiteren Verlauf nur noch geringfügig ändert.

[13]Die Zusätze (Fluoreszenzfarbstoffe, Stabilisatoren) tragen laut Hersteller nicht mehr als insgesamt 1% zur Masse der Faser bei.

[14]Der G-Wert beziffert die Anzahl der gebildeten Radikale pro 100 eV deponierter Strahlungsenergie.

[15]Das Spektrum lässt sich als Dublett mit sehr geringem Linienabstand a darstellen, so dass das resultierende Spektrum annähernd ein Singulett bildet.

[16]Sterische Gruppen sind Molekülanordnungen, die bewirken, dass auch bei Lagerung der Probe unter Luft einge räumliche Bereiche des Polymers sauerstofffrei bleiben und somit nicht vollständig ausheilen.

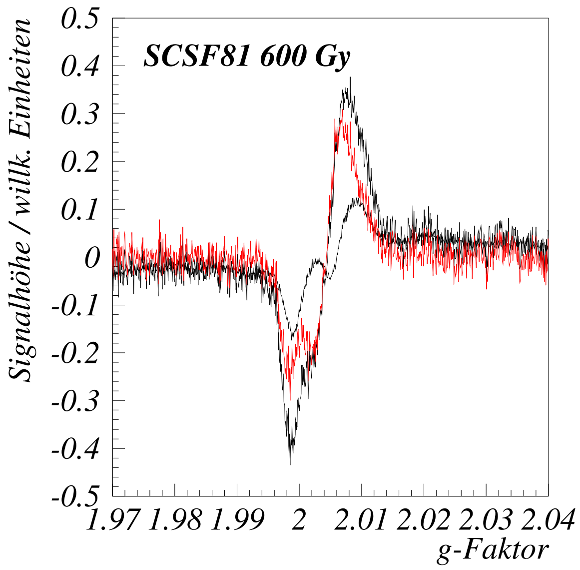


Abbildung 6.33: Linkes Bild: ESR-Spektren von SCSF81 mit 600 Gy γ-bestrahlt. Ausgangs- und Endschaden sind schwarz, der veränderliche Schaden rot eingezeichnet.
Rechtes Bild: ESR-Spektren von SCSF81 mit 8 kGy Röntgen bestrahlt. Aufgetragen ist das Spektrum direkt nach Bestrahlung (magenta) und nach Beendigung der Ausheilung des Peroxids (blaue) und der Ausheilung des Singuletts bis auf einen Endschaden nach 15 Tagen. Die Differenz des veränderlichen Schadens (rot) entspricht dem Spektrum des Peroxid-Radikals.

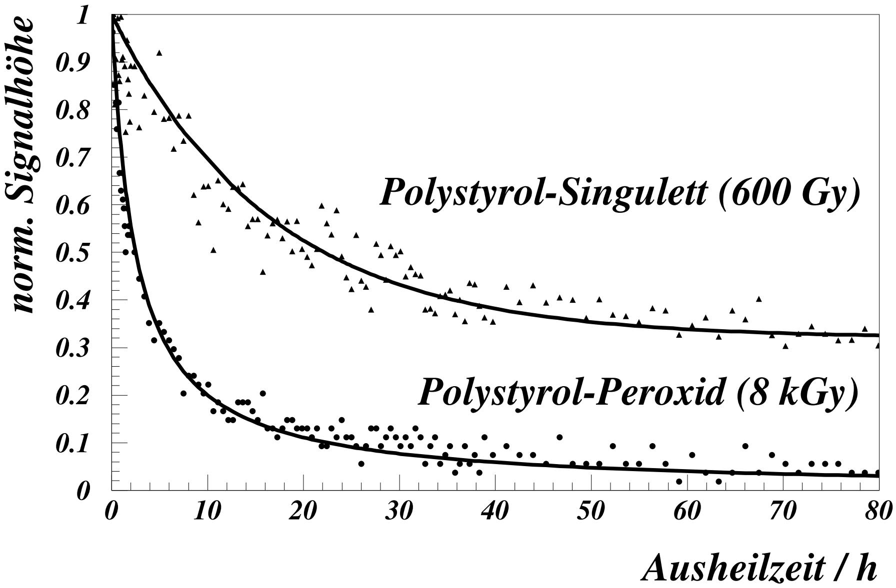


Abbildung 6.34: Ausheilverhalten des Polystyrol-Singuletts (Prozess 1. Ordnung) und des Peroxids (Prozess 2. Ordnung) in der Faser SCSF81 aus den in Abb. 6.31 aufgeführten Messungen.

6.2.2.2 Untersuchung des Polystyrol-Peroxid nach Bestrahlung in Argon

Optimierung der Mess-Parameter für das Polystyrol-Peroxid Um zu untersuchen, wie sich Peroxide nach Bestrahlung in Schutzgas entwickeln, wurden Polystyrol-Fasern BCF98 unter Argon mit 30 kGy bestrahlt. Die Faser bedingt wieder den Vorteil der langsamen O_2-Diffusion. Durch Migration und Umsetzung der Peroxide nach Prozess (3) entwickelt sich ein breiter räumlicher Bereich, in dem sich das Peroxid befindet. Ohne Cladding erfolgt die Peroxidbildung wesentlich schneller durch den eindiffundierenden Sauerstoff. Dies führt an der Sauerstofffront zu einer großen Peroxid-Konzentration. Die Folge ist eine Ausheilung nach Prozess (2) und damit eine insgesamt niedrigere Peroxid-Radikalkonzentration in der Probe, wie sich an den Untersuchungen der Polystyrol- und SCSN38-Platten zeigen wird.
Die Untersuchungen an der Polystyrol-Faser mit Cladding sind somit gut geeignet, um die Mess-Parameter einzustellen, mit deren Hilfe sich das Peroxid-Radikal in einem Gemisch mit dem Benzyl-Radikal nachweisen lässt.
Ohne den Luft-Sauerstoff im Cladding überlagern sich zu Beginn der Ausheilung bei den ESR-Untersuchungen Spektren vom Polystyrol-Kern und PMMA-Cladding. Erschwerend kommt hinzu, dass PMMA einen ca. 50-fach höheren G-Wert besitzt als Polystyrol.
Durch tempern von BCF98 gelingt es, die PMMA-Radikale des Claddings und die Cyclohexadienyl-Radikale aus dem Proben-Kern zu entfernen. Diese beiden Radikale sind im ESR-Spektrum nach dem Tempern über 12 h bei $70°C$ unter Schutzgas nicht mehr nachweisbar (s. Abb. 6.35), so dass die gemessenen Spektren allein durch die Benzyl-Radikale gebildet werden. Durch das Tempern erfolgt somit eine Ausheilung der Radikale ohne Sauerstoffeinfluss. Man steigert durch die Temperaturerhöhung die Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung der Radikale untereinander [Wal93].
Um die BCF98-Proben unter Sauerstoffabschluss tempern zu können, wurden die Proben in Duran-Glas-Röhrchen mehrfach evakuiert und für mehrere Tage in Xenon Gas gelagert. Danach wuden die Röhrchen verschweißt und im geschlossenen Zustand bestrahlt.
Schon praktisch zu Ausheilungsbeginn, nachdem die Proben mit dem Luft-Sauerstoff in Berührung gekommen sind, erkennt man zusätzlich zu dem Benzyl-Radikal einen Teil einer weiteren Absorption. Das Zentrum des Peaks liegt bei einem g-Faktor von 2,032. Der Vergleich mit dem Peroxid-Spektrum der in Luft bestrahlten Faser zeigt, dass es sich um das Benzyl-Peroxid handelt.
Die Empfindlichkeit der ESR-Messung auf das Benzyl-Peroxid lässt sich vergrößern, indem die Mikrowellenleistung (MWP) (s. Kap. 4.2.5.2) erhöht wird. Während die Signalhöhe des Benzyl-Radikals mit steigender Mikrowellenleistung einen Sättigungswert erreicht und darüber hinaus sogar wieder sinkt(s. Abb. 6.36), steigt die Signalhöhe des Peroxids bis 200 mW linear mit der $\sqrt{MWP}$. Bei dieser Methode wird allerdings das Signal des Benzyl-Radikals soweit verbreitert, dass keine genauen Aussagen darüber getroffen werden können, wie groß der Anteil des Peroxids ist. Zur Bestimmung der Peroxid-Signalhöhe wird die Signalhöhe des Mess-Signals bei einem g-Faktor von 2,032 ermittelt. Anhand der BCF98-Faser konnte gezeigt werden, dass das Benzyl-Peroxid schon zu Beginn der Ausheilung vorhanden ist.

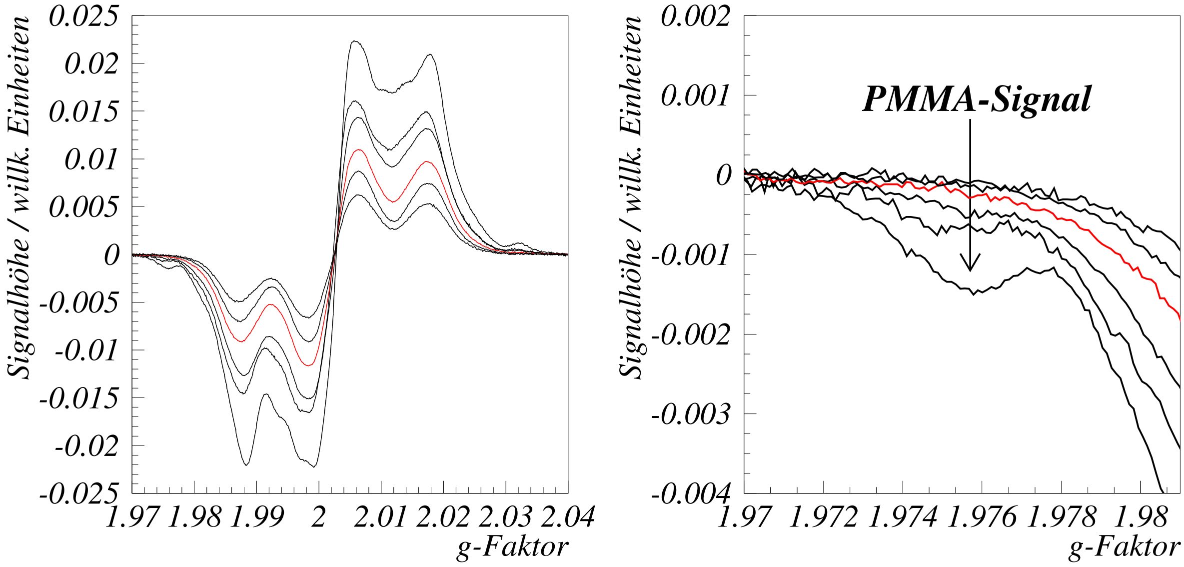


Abbildung 6.35: Spektren von 30 kGy in Argon BCF98-Fasern nach 0, 2, 4, 12, 24 und 48 h (mit sinkender Signalhöhe) bei $70°C$. Die Messungen wurden direkt nach dem Tempern des Materials durchgeführt.

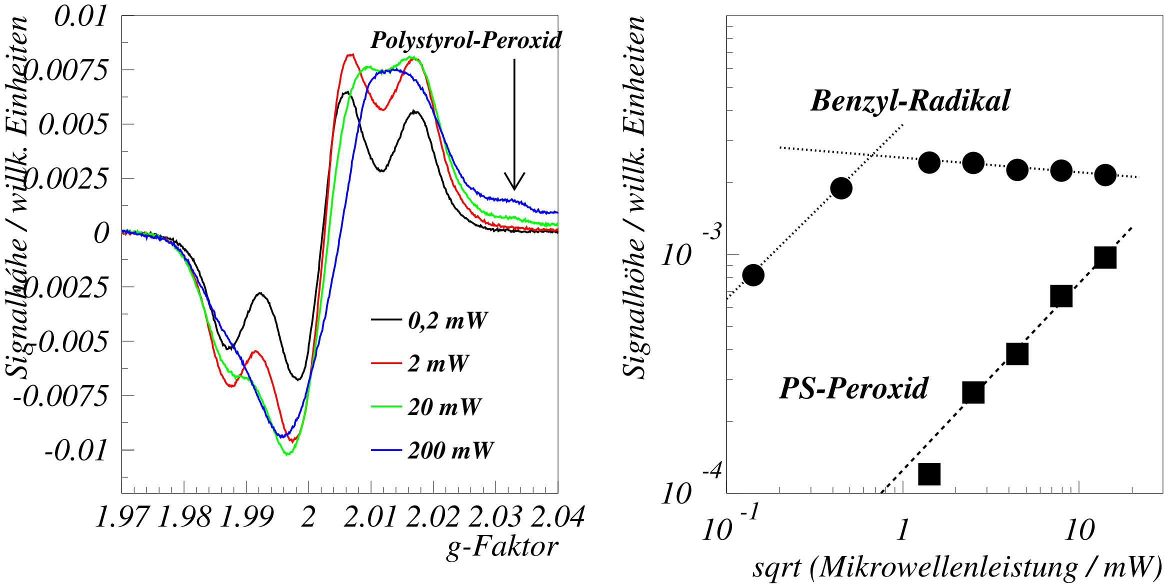


Abbildung 6.36: Linkes Bild: Benzyl-Radikal-Spektren gemessen bei verschiedenen Mikrowellenleistungen.
Rechtes Bild: ESR-Signal des Benzyl-Radikals (Sättigungsverhalten) und des Polystyrol-Peroxid-Radikals in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung.

Ausheilung der Peroxide in Polystyrol-Platten Bei der Betrachtung der Strahlenschäden in Polystyrol (s. Kap. 6.2.1) zeigte sich, dass nach der Ausheilung des Benzyl-Radikals noch weitere dynamische Prozesse in dem Material stattfinden. Die Ausheilung des Benzyl-Radikals markiert den Zeitpunkt, an dem der Luft-Sauerstoff wieder jeden Ort der Probe durch Diffusion erreicht hat. Wir hatten gesehen, dass die Benzyl-Radikale erst in Anwesenheit von Sauerstoff abgebaut werden.
Ausgangspunkt der nun vorgestellten Untersuchung ist eine mit 50 kGy in Argon γ-bestrahlte Polystyrol-Platte von 2 mm Dicke. Nach der Ausheilung (t=34,5 h) des Benzyl- und Cyclohexadienyl-Radikals (s. Kap. 6.2.1) zeigen sich Änderungen sowohl in der optischen Absorption als auch in der Radikal-Konzentration (s. Abb. 6.37).
Direkt nach Ausheilung des Benzyl-Radikals hat das gemessene Spektrum die gleiche Struktur wie die Peroxide in den unter Sauerstoffeinfluss bestrahlten SCSF81-Fasern (6.33). Dieses Spektrum (s. Abb. 6.37, rechtes Bild) wird gebildet vom $RCOO\bullet$-Radikal und hat die gleiche Struktur wie das Peroxid-Spektrum von PMMA und z. B. Polyethylen (s. [Kas91]).
Das ESR-Spektrum des Peroxids geht nach fünf Tagen über in ein Singulett-Spektrum. Das Singulett-Radikal bleibt bei dieser Messung als Endschaden erhalten[17].
Die Änderung der Peroxid-Konzentration erfolgt nach Ausheilung des Benzyl-Radikals ($34.5h < t < 50h$) exponentiell, also in einem Prozess erster Ordnung (s. Abb. 6.38).

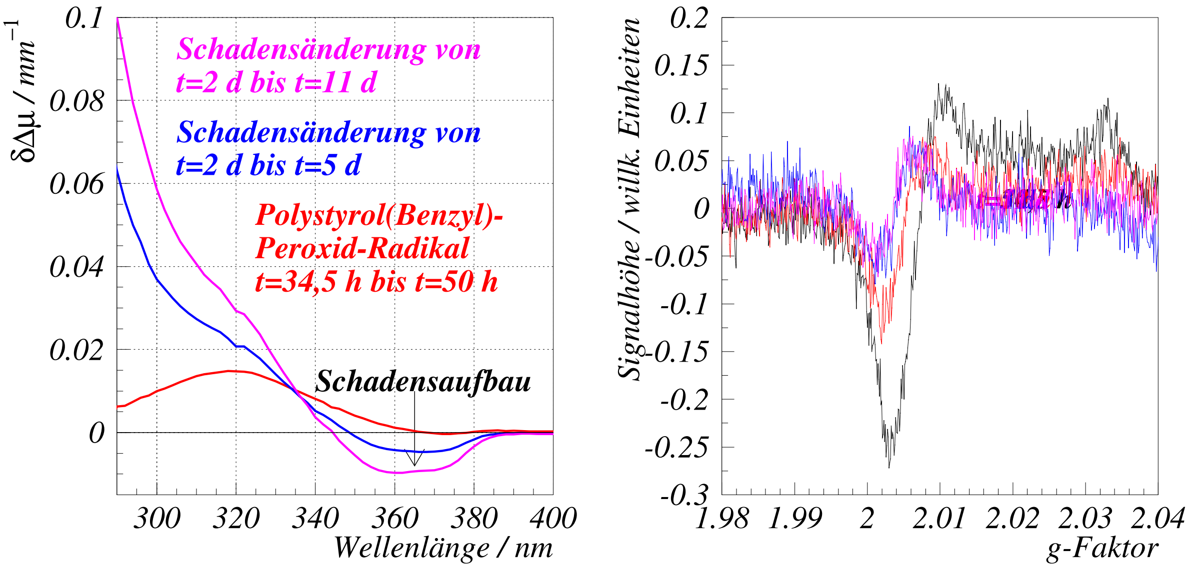


Abbildung 6.37: Linkes Bild: Veränderlicher Schaden in Polystyrol nach Bestrahlung mit 50 kGy in Argon und Ausheilung in Luft zu Zeiten $t > 34,5h$. Das Benzyl-Radikal ist zu diesem Zeitpunkt bereits ausgeheilt.
Rechtes Bild: Änderung der Radikalkonzentration in den Phasen der Ausheilung.

[17] Die Natur dieses Radikals ist nicht geklärt. Das Spektrum des Radikals ist nicht identisch mit dem Singulett in reinem Polystyrol. In den Szintillator-Materialien SCSN38 und SCSN81 T2 bleiben Anteile dieses Radikals als permanenter Schaden erhalten.

Parallel zur Ausheilung des Peroxid-Radikals zwischen $t = 34,5h$ und $t = 50h$ verringert sich die optische Absorption unterhalb von 370 nm. Es handelt sich vermutlich um eine optische Absorption des Peroxids. Die Absorptionskurve ist der optischen Absorption des PMMA-Peroxids sehr ähnlich (s. Kap. 6.1.4, Abb. 6.16).
Die Änderung der optischen Absorption bei 320 nm folgt einem zeitlichen Verlauf mit zwei Anteilen: einem (anscheinend) linearen und einem exponentiellen. Die Ursache für die (scheinbar) lineare Änderung ist nicht geklärt. Der exponentielle Anteil folgt der zeitlichen Konzentrations-Änderung des Peroxid-Radikals (s. Abb. 6.37).
Eine Untersuchung der Peroxid-Konzentration in der Zeit $t = 0h$ bis $t = 32h$ war hier nicht möglich, da das schwache Peroxid-Signal am ESR durch das Signal des Cyclohexadienyl-Radikals überlagert wird. Ursache für die äußerst geringen Konzentration des Peroxid-Radikals in der Polystyrol-Platte zu Beginn der Ausheilung ist Prozess (2). Nach dem Diffusions-Modell (s. Kap. 2.3.5) wird zu Beginn der Ausheilung eine hohe Sauerstoffsättigung erreicht und somit in einer dünnen Schicht eine hohe Konzentration an $RO_2\bullet$ gebildet. Dieses zerfällt nun in einem Prozess zweiter Ordnung. Erst gegen Ende der Ausheilung, wenn der Sauerstoff weit in das Material eindiffundieren muss und der Sauerstofftransport zunehmend verlangsamt abläuft, steigt mit abnehmender Peroxid-Bildungsrate der Abstand der Peroxide so weit, dass Prozess (3) der dominierende wird.

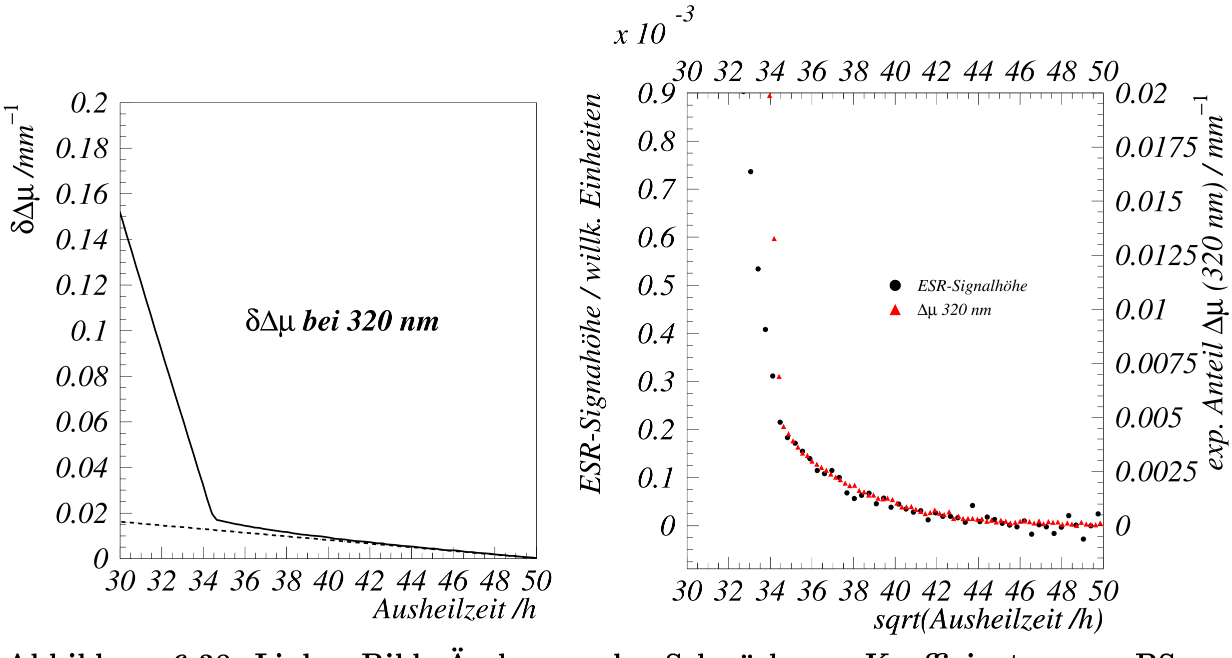


Abbildung 6.38: Linkes Bild: Änderung des Schwächungs-Koeffizienten von PS bei 320 nm im Zeitraum $34,5h < t < 50h$. Die Probe wurde in Ar bestrahlt und heilte in Luft aus. Nach Ausheilung des Benzyl-Radikals zeigt sich eine weitere Änderung des Schwächungs-Koeffizienten. Diese Änderung hat zwei Anteile: einen linearen und einen exponentiellen.
Rechtes Bild: Der exponentielle Anteil der Änderung des Schwächungs-Koeffizienten bei 320 nm folgt dem gleichen zeitlichen Verlauf wie die Konzentrationsänderung des Peroxid-Radikals in der Probe.

Dies bedeutet, dass die Migration eines Peroxid-Radikals zur Bildung einer $ROOH$-Gruppe führt (Prozess (3)). Die Folge könnte eine Erhöhung der optischen Absorption in bestimmten Wellenlängenbereichen sein (s. Abb. 6.37). Ein Build-up des Schadens erfolgt hier im optischen Wellenlängenbereich von 340-380 nm für $t > 2d$, wobei das Spektrum überlagert wird von der Absorption des ausheilenden Peroxids. Das bei dieser Reaktion gebildete Benzyl-Radikal oxidiert ein weiteres Mal durch den nachdiffundierenden Sauerstoff.
Da die Reaktion der Peroxide untereinander (2) gegen Ende der Peroxid-Ausheilung zunehmend eine untergeordnete Rolle spielt, vollzieht sich die Ausheilung der Peroxid-Radikale über mindestens 3 d, da immer wieder über (2) das Benzyl-Radikale gebildet werden und über (3) neue Peroxide. Bei Zeiten $t > 5d$ nach Beginn der Ausheilung der Probe ist die Nachweisgrenze für das Peroxid unterschritten. Das ESR-Signal zeigt keine weiteren Änderungen.

Zeitliche Entwicklung Polystyrol-Peroxide in SCSN38 Der Szintillator SCSN38 wurde unter Schutzgas mit 30 kGy γ-bestrahlt. Es hat sich gezeigt, dass in SCSN38 unter diesen Bedingungen die Konzentration des Cyclohexadienyl-Radikals äußerst gering und an der Grenze des für uns Nachweisbaren ist. Die SCSN38 Platten haben andererseits den Nachteil, dass das ESR-Spektrum des Benzyl-Radikals gegenüber reinem Polystyrol verbreitert ist. Außerdem ist der Anteil des Singulett-Radikals in SCSN38 bedeutend höher als in reinem Polystyrol (s. Abb. 6.39). Dennoch eignet sich diese Messung zur Untersuchung des Polystyrol-Peroxids.
Zur Bestimmung der Peroxid-Signalhöhe wird die Signalhöhe des Mess-Signals bei einem g-Faktor von 2,032 ermittelt. Die Signalhöhe dort ergibt sich aus der Signalhöhe des Peroxid-Radikals und der Signalhöhe des Benzyl-Radikals. Die Signalhöhe des Benzyl-Radikals bei g=2,032 steht in einem konstanten Verhältnis zur Signalhöhe bei g=1,988. Das lokale Signalmaximum bei g=1,988 ist nicht beeinflusst durch weitere Radikale. Sie ist allein abhängig von der Konzentration des Benzyl-Radikals. Das Verhältnis $\frac{g(2{,}032)}{g(1{,}988)}$ lässt sich zu Beginn der Ausheilung ($t = 0$) bestimmen, wenn noch kein Peroxid in der Probe vorhanden ist. Die Signalhöhe des Peroxids ermittelt sich folglich als Differenz aus der gemessenen Signalhöhe bei g=2,032 und der erwarteten Benzyl-Signalhöhe bei g=2,032.
Wird die SCSN38-Probe aus dem Schutzgas heraus mit Sauerstoff in Kontakt gebracht, so erfolgt das Eindiffundieren zu Beginn mit einer hohen Rate, da nach dem Diffusions-Modell (s. Kap 2.3.5) der Sauerstoff-Transport fast ungehindert ablaufen kann. In dieser Zeit erfolgt die Bildung des Peroxids durch Reaktion des Sauerstoffs mit den Benzyl-Radikalen in hoher Konzentration und mit nahezu konstanter Rate. Gleichzeitig zerfallen die mit hoher Konzentration gebildeten Peroxide in einem Prozess zweiter Ordnung. Aus der Radikalkinetik (s. Kap. 2.3) ergibt sich damit ein Anstieg der Peroxid-Konzentration in folgender Form:

$$A_{Peroxid-Bildung} = k_0 \cdot tanh(\kappa_0 \cdot t) \tag{6.12}$$

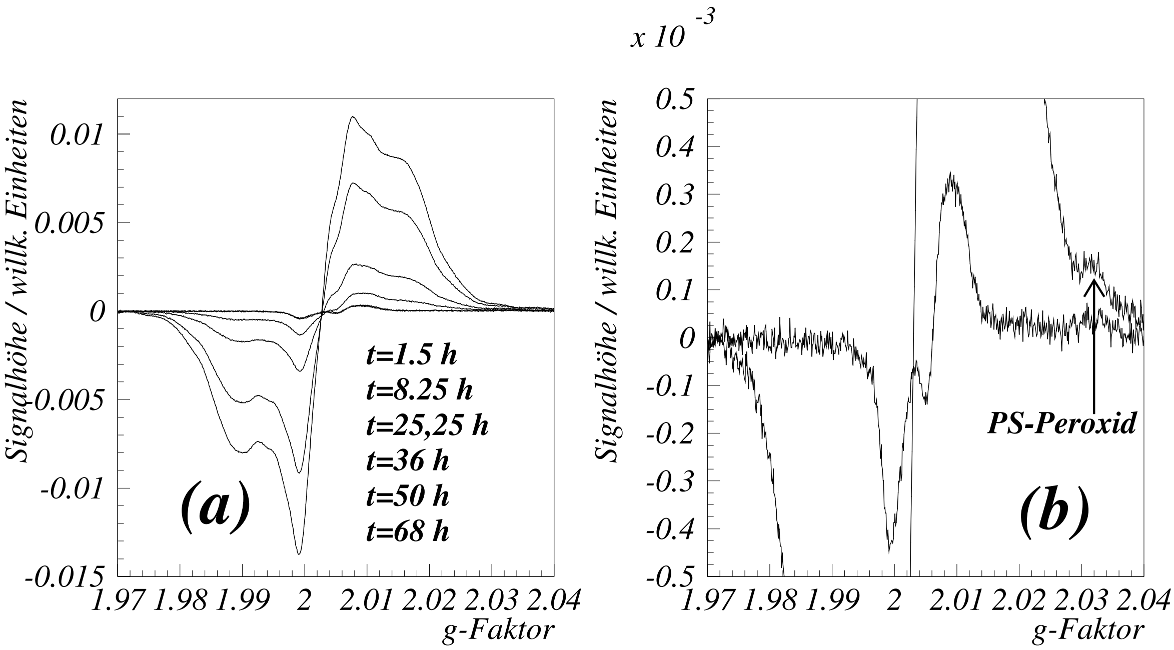


Abbildung 6.39: Der Szintillator SCSN38 zu verschiedenen Zeiten des Ausheil-Prozesses nach einer 30 kGy γ-Bestrahlung in Argon. Das zu erkennende Spektrum wird im Wesentlichen hervorgerufen durch das Benzyl-Radikal. Im Vergleich zu reinem Polystyrol zeigt das Benzylspektrum im SCSN38 eine stärkere Verbreiterung der drei Absorptionslinien. In dem Gesamtspektrum ist außerdem noch das Singulett-Radikal zu erkennen. Dieses liegt im SCSN in höherer Konzentration vor, als in reinem Polystyrol. Im Laufe der Ausheilung bildet sich zusätzlich das Peroxid-Radikal. Letzteres wird schon kurze Zeit nach Ausheilungsbeginn nachweisbar.

Die Umwandlung der Benzyl-Radikale in Peroxide erfolgt gemäß Diffusions-Gleichung (Die Dicke der Sauerstoff-Front ändert sich $\sim \sqrt{t}$). Bei verringerter Sauerstoff-Zufuhr in tieferen Materialschichten verringert sich die Peroxid-Produktion und der Abbau-Prozess des Peroxids wechselt von (2) zu (3), weil die Peroxid-Konzentration geringer wird. Ist das Benzyl-Radikal vollständig umgesetzt, erfolgt nur noch der Abbau des Peroxids. Ob es sich bei der Untersuchung der Peroxid-Ausheilung in SCSN38 um einen Prozess erster oder zweiter Ordnung handelt, lässt sich aus den vorhandenen Daten nicht ableiten (s. Abb. 6.40).

6.2.2.3 Zusammenfassung Polystyrol-Peroxid

Wie die Untersuchungen zeigen, erfolgt die Ausheilung des Polystyrol-Peroxids durch mindestens zwei Prozesse. Bei niedriger Konzentration erfolgt sie in einem Prozess erster Ordnung (3) bei hoher Konzentration in einem Prozess zweiter Ordnung (2).
Desweiteren deutet es sich an, dass das Polystyrol-Peroxid eine optische Absorption im Bereich um 320 nm besitzt. Diese könnte somit identisch mit der optischen Absorption

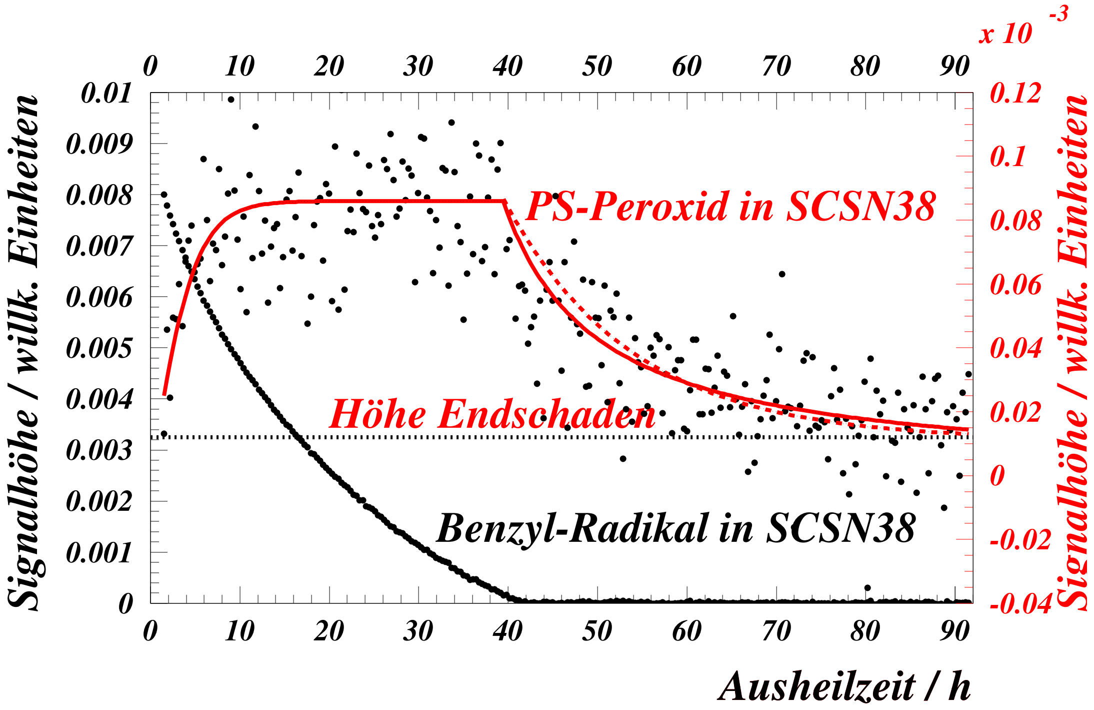


Abbildung 6.40: Zeitliche Entwicklung der Ausheilung in Luft einer mit 30 kGy in Argon γ-bestrahlten SCSN38 Platte ($10x2, 6x150mm^3$) [Bod97].
Nach 60-70 h Ausheilung der Probe ist auch das Peroxid umgesetzt und im Mess-Spektrum nicht mehr nachzuweisen.
Gestrichelt eingezeichnet ist eine Ausheilung nach einem Prozess erster Ordnung. Die durchgezogene Linie entspricht einem Prozess zweiter Ordnung.

des PMMA-Peroxids sein [Zou02]. Dieses Ergebnis wäre nicht überraschend, da die Peroxide des PMMAs das (nahezu) gleiche ESR-Spektrum besitzen. Verantwortlich für das ESR-Spektrum ist die $COO\bullet$-Gruppe. Ist allein die $COO\bullet$-Gruppe der Peroxide in PS und PMMA für die optischen Absorptionen verantwortlich, so könnten sie identisch sein.

6.2.3 Permanentschäden und LET-Effekte in Polystyrol

Die Untersuchungen an PMMA haben gezeigt, dass der LET der Strahlung entscheidenden Einfluss auf die Bildung von Radikalen besitzt. Die Abbauprodukte der Radikale sind aber an der Bildung des permanenten Schadens beteiligt. Somit wäre eine Untersuchung der Radikalkonzentrationen und deren Ausheilung auch in Polystyrol sinnvoll. Die in Luft gelagerten Proben wurden einige Wochen nach Bestrahlung untersucht. Somit war der veränderliche Schaden durch Radikale ausgeheilt. Eine Bestrahlung in Schutzgas ließen die Gegebenheiten der Reaktor-Bestrahlungen nicht zu. Eine vergleichende Untersuchung der Radikal-Konzentrationen nach n- und γ-Bestrahlung war somit leider nicht möglich. Aus diesem Grunde bezieht sich dieses Kapitel ausschließlich auf den permanenten optischen Schaden nach Ausheilung des veränderlichen Schadens.
Für die Untersuchungen der Permanentschäden wurden die Ergebnisse aus 4 γ- und einer n-Bestrahlung am Forschungs-Reaktor des Jožef Stefan Instituts herangezogen (s. Tab. 6.3). Die γ-Bestrahlungen wurden bei drei verschiedenen Dosisleistungen sowohl unter Luft-Atmosphäre als auch unter Schutzgas durchgeführt. Die γ-Bestrahlungen eignen sich somit für die Untersuchung des Sauerstoffeinflusses für die Bildung des permanenten Schadens.

Best.-Ort	Str.	Dosis / kGy	$\dot{D}$ Gy/h	Atmosphäre	frakt.
Ljubljana	n	3, 9, 30, 90, 300	207000	Luft	nein
Beiersdorf	γ	30	2000-3000	Luft	ja
HMI	γ	6, 10, 20, 30, 40, 50	50	Luft	nein
HMI	γ	47.5	47.5	Argon	nein
HMI	γ	5, 10, 32, 102	300	Luft	nein

Tabelle 6.3: Bestrahlungs-Tabelle für die Untersuchungen des PS-Endschadens.

Beim Vergleich der permanenten optischen Schäden stellt man fest, dass sich die Absorptions-Spektren der verschiedenen Bestrahlungen sowohl in der Form als auch in der Höhe der Absorption unterscheiden. Die unterschiedliche Form der Absorptions-Spektren deutet auf eine Überlagerung mehrerer Absorptions-Zentren hin.
In Abb. 6.41 ist der optische Strahlenschaden für γ-Bestrahlungen von 6-102 kGy (rechtes Bild) und n-Bestrahlungen von 3-300 kGy (linkes Bild) aufgetragen. Man erkennt, dass der optische Strahlenschaden bei gleichen Dosen[18] durch n-Bestrahlung größer ist, als der Schaden durch γ-Bestrahlung. Eine Ausnahme bildet der Wellenlängenbereich zwischen 350 nm und 380 nm. Dort ist der optische Schaden der γ-Bestrahlungen bei einer Dosisleistung von 50 Gy/h in Luft größer, als der Schaden durch n-Bestrahlung mit 207 kGy/h. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die hohe Dosisleistung der n-Bestrahlung praktisch für Sauerstofffreiheit in der Probe während der Bestrahlung sorgt. Die Unterschiede des permanenten optischen Schadens in Polystyrol scheint zum einen auf den

[18] Im Rahmen der Bestrahlungsgenauigkeit von 10%.

Einfluss von Sauerstoff während der Bestrahlung und zum anderen auf den unterschiedlichen LET von n- und γ-Strahlung zurückzuführen zu sein. Die Wellenlängenbereiche, in denen sich der Einfluss des Sauerstoffs und des LET bemerkbar machen, überschneiden sich und sind somit nicht eindeutig nur einem Einfluss zuzuordnen (s. Abb. 6.42).

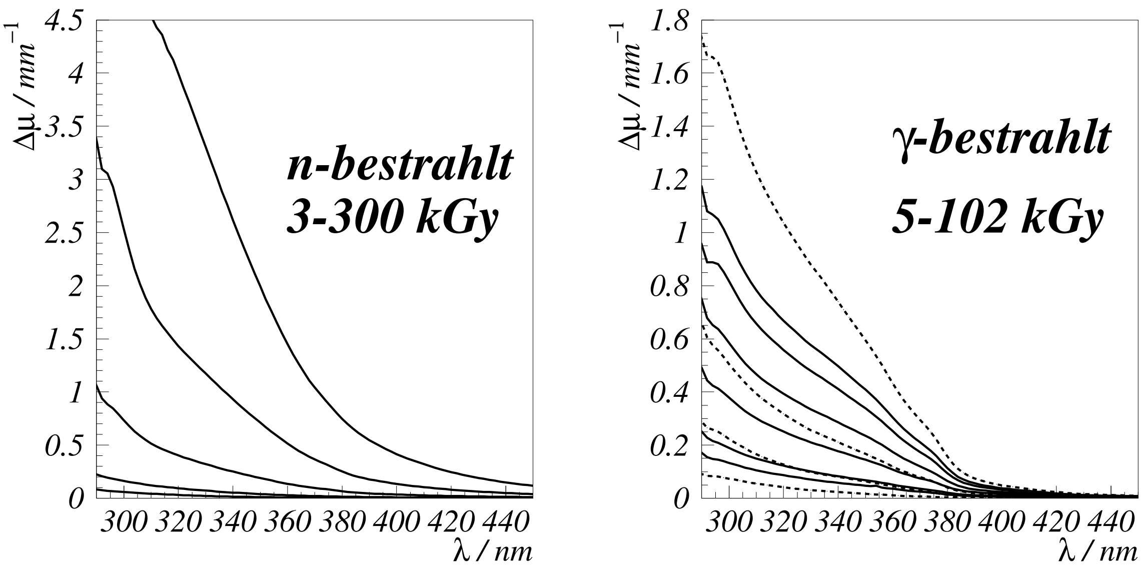


Abbildung 6.41: Linkes Bild: Schwächungs-Koeffizienten des Endschadens von PS nach Reaktor-Bestrahlung (3, 9, 30, 90, 300 kGy Gesamtdosis).
Rechtes Bild: Schwächungs-Koeffizienten des Endschadens von Polystyrol nach γ-Bestrahlung unter Luft. Die durchgezogenen Linien zeigen Bestrahlungen unter Luft bei einer Dosisleistung von 50 Gy/h (6, 10, 20, 30, 40, 50 kGy), die gestrichelten Linien bei 300 Gy/h (5, 11.9, 32, 102 kGy).

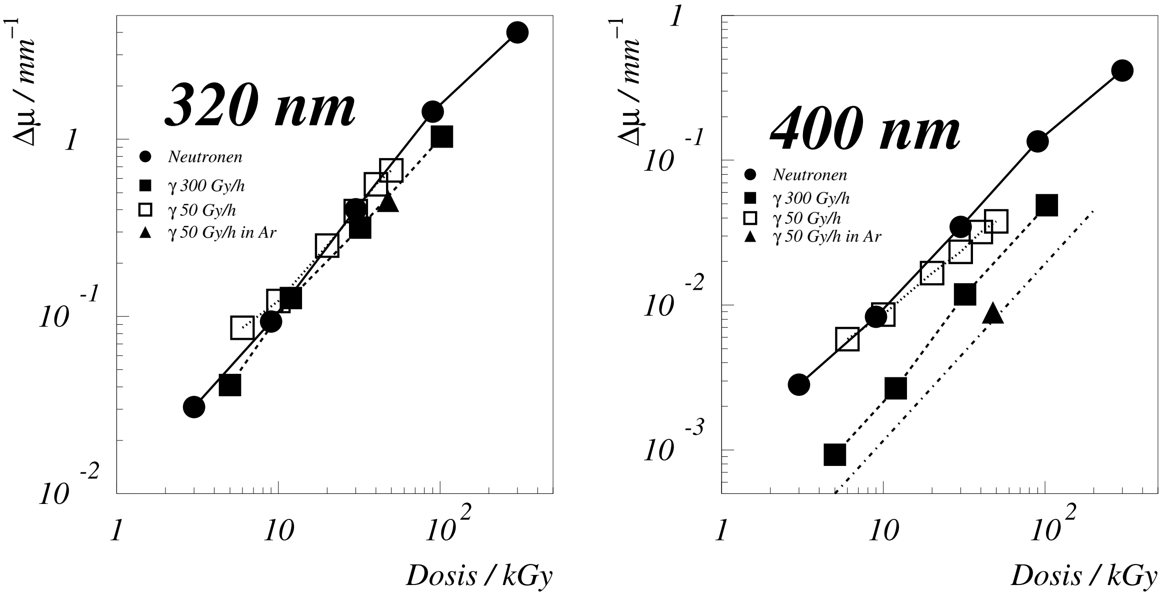
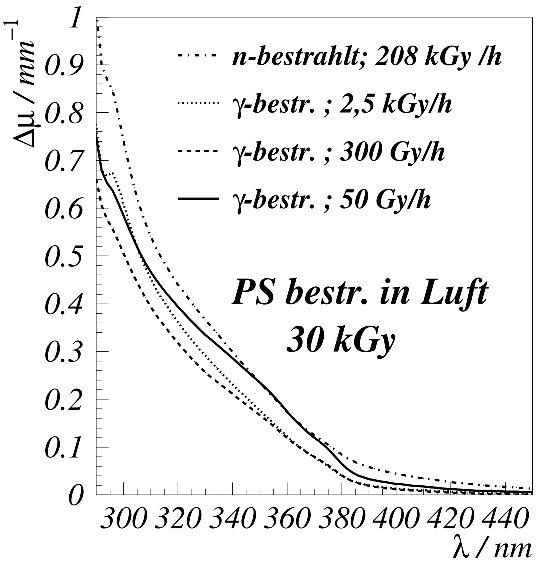


Abbildung 6.42: Vergleich der Schwächungs-Koeffzienten von n- und γ-bestrahltem PS bei 320 und 400 nm.
Es ist zu erkennen, dass sich die optischen Schäden bei großen Wellenlängen, hier beispielhaft für 320 nm dargestellt, für die einzelnen Bestrahlungen nur relativ geringfügig im Rahmen von 50% unterscheiden.
Für kleine Wellenlängen, hier beispielhaft für 400 nm dargestellt, kann der optische Strahlenschaden bedeutend mehr von der Bestrahlungsart abhängen. Die Höhe des Schadens unterscheidet sich bis zu einem Faktor 10.

6.2.3.1 Der Einfluss von Sauerstoff auf den permanenten optischen Strahlenschaden in Polystyrol

Mit steigender Dosisleistung sinkt der relative Schaden in den γ-bestrahlten Proben (s. Abb. 6.43) bezüglich der Bestrahlung unter Luft bei nur 50 Gy/h. Verantwortlich für dieses Phänomen ist die Verminderung des gelösten Sauerstoffs in den Proben bei einer Dosisleistung über 100 Gy/h und einer Probendicke von 2 mm [Dan96]. Der Sauerstoff diffundiert bei niedriger Dosisleistung oder fraktionierter Bestrahlung noch während der Bestrahlung in das Material nach. Im weiteren Ausheilungsverlauf wird der Sauerstoff durch die Bildung und Migration der Peroxide im PS verbraucht (s. Kap. 6.2.2) und es kommt zur Bildung optischer Absorptions-Zentren.
Bei einer Dosisleistung von mehr als 100 Gy/h sinkt die Sauerstoff-Konzentration während der Bestrahlung auf Null. Somit kann während der Bestrahlung keine Umsetzung der Radikale in Peroxid-Radikale erfolgen, bzw. die Umsetzung erfolgt nur an den Rändern der Probe.
Der größte Teil der gebildeten Radikale bleibt im Polystyrol unter O_2-Abwesenheit bei Raumtemperatur stabil erhalten [Wal93]. Erst durch erneutes Eindiffundieren von Sauerstoff werden die optisch absorbierenden Radikale zurückgebildet (s. KAp. 6.2.1).



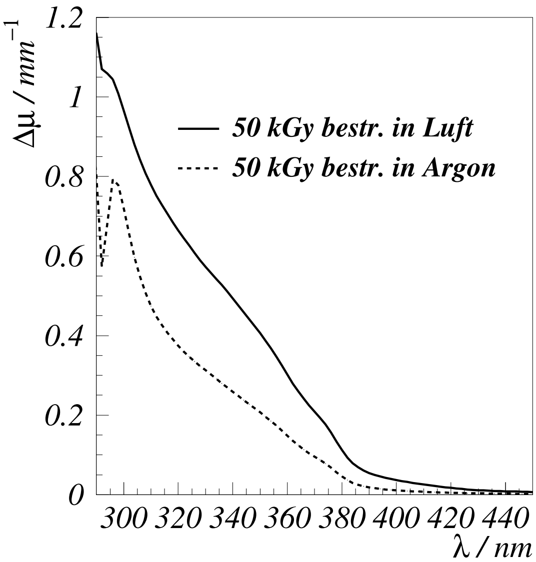


Abbildung 6.43: Linkes Bild: Vergleich der PS-Endschäden nach Bestrahlung mit 30 kGy. Die gepunktete Linie zeigt die Absorption nach einer Reaktorbestrahlung mit $10^{15}\frac{n}{cm^2}$. Das entspricht einer Neutronen-Dosis von ca. 22 kGy. Hinzu kommt eine γ-Dosis von ca. 8 kGy aus dem γ-Feld des Reaktors. Die Punkt-Strich-Linie gibt die Absorption nach 32 kGy γ-Bestrahlung mit einer Dosisleistung von 300 Gy/h (HMI) wieder. Die gestrichelte Linie zeigt die Absorption einer fraktionierten γ-Bestrahlung von 3x10 kGy. Zwischen den Bestrahlungen lag ein Zeitraum von etwa 1-3 Stunden. Die durchgezogene Linie entspricht einer Dosis von 30 kGy bestrahlt mit 50 Gy/h.
Rechtes Bild: Vergleich von 50 kGy in Luft bzw. 45 kGy unter Schutzgas γ-bestrahltem Polystyrol. Die durchgezogene Absorptionkurve entspricht einer Bestrahlung in Luft. Die gestrichelte Line zeigt die Absorption einer unter Schutzgas (Argon) mit 45 Gy/h bestrahlten Probe.

Während die mit 300 Gy/h bestrahlten Proben annähernd den gleichen Strahlenschaden aufweisen wie die fraktioniert mit 2-3 kGy/h bestrahlten Proben, erlitten die mit 50 Gy/h bestrahlten Proben einen deutlich höheren optischen Schaden, insbesondere gegenüber den in Argon bestrahlten Proben (s. Abb 6.43, linkes Bild). Dies bedeutet, dass nicht allein die physikalischen Wechselwirkungen der Strahlung mit dem Probenmaterial für den permanenten Schaden verantwortlich sind, sondern ein Teil des Schadens auf chemischem Wege erst durch den Abbau der Radikale gebildet wird. Die Peroxide des PS sind somit an der Bildung des permanenten Schadens beteiligt (s. Kap. 6.2.2).
Für größere Wellenlängen von ca. 500 nm kommt es bei Bestrahlung mit nur 50 Gy/h in Luft schon ab 20 kGy Gesamtdosis zur Bildung eines konstanten permanenten optischen Schadens (s. Abb. 6.44, linkes Bild). Mit Erhöhung der Dosis ändert sich die Steigung

der Schadenskurve derart, dass der Schaden pro Dosis geringer wird (s. Abb. 6.44, rechtes Bild). Die Ursache dafür könnte die Bildung kurzlebiger Übergangsprodukte sein, die unterhalb einer bestimmten Sauerstoffkonzentration für die Bildung des permanenten Schadens keine Rolle mehr spielen. Denn für jede Dosisleistung ($\dot{D} < 100Gy$ (2 mm Probendicke)) wird sich eine bestimmte Sauerstoff-Konzentration einstellen, die geprägt ist durch den O_2-Verbrauch durch Bestrahlung und das Nachdiffundieren des Sauerstoffs durch die Probenoberflächen.

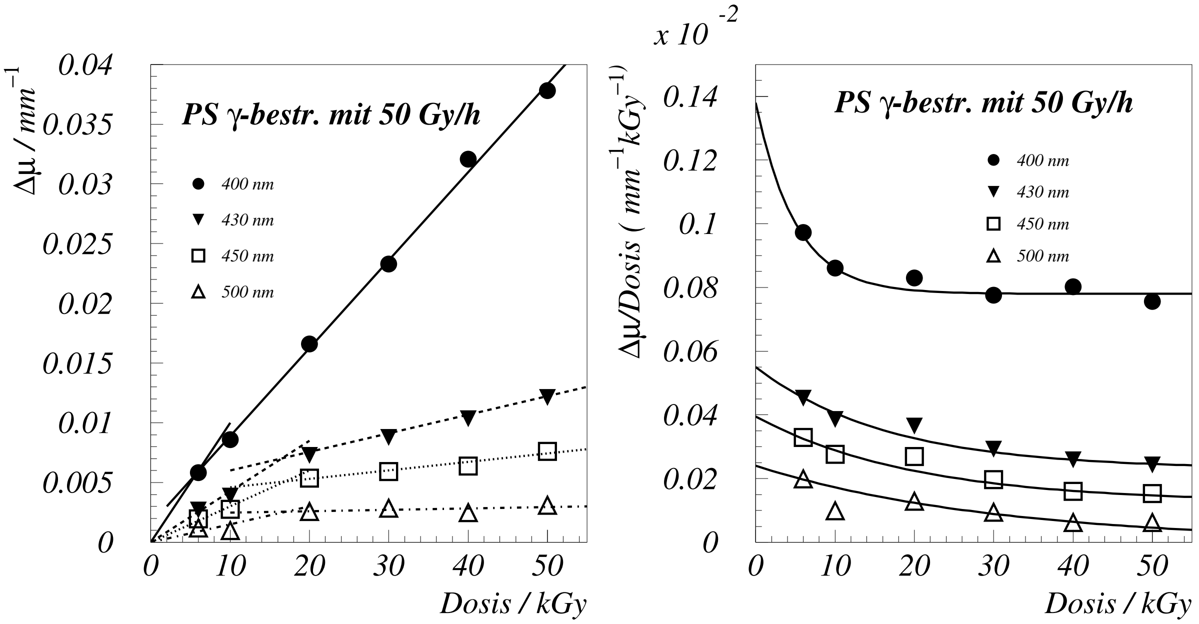


Abbildung 6.44: Vergleich der Schwächungs-Koeffzienten γ-Bestrahlung unter Luft bei 50 Gy/h zwischen 400 und 500 nm. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Wellenlänge der Strahlenschaden nur noch sehr gering anwächst.

6.2.3.2 Der Einfluss des LET auf den permanenten optischen Strahlenschaden in Polystyrol

Der Unterschied der Absorptions-Spektren zwischen n- und γ-Bestrahlungen bei gleicher Dosis ist zum Teil auf die Anwesenheit von Sauerstoff zurückzuführen (s. Kap. 6.2.3.1), aber auch auf den unterschiedlichen LET zwischen n- und γ-Strahlung in Polystyrol. Dies soll der Vergleich der Schwächungs-Koeffizienten von Polystyrol in Luft und in Argon γ-bestrahlt mit n-bestrahlten Polystyrol zeigen.
Bei der Dosisleistung der n-Bestrahlung ist davon auszugehen, dass während der n-Bestrahlung nachdiffundierender Sauerstoff an der Probenoberfläche verbraucht wurde. Die Bestrahlung erfolgte praktisch sauerstofffrei. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die nominelle Dosis bei den Reaktor-Bestrahlungen zu 73% durch Neutronen und zu 27% durch γ-Strahlung hervorgerufen wird.

Grob lässt sich der untersuchte Wellenlängenbereich in zwei Teile gliedern: $\lambda < 380$ nm und $\lambda > 380$ nm. Im ersten Teil beträgt der Unterschied zwischen den einzelnen Bestrahlungen maximal 60%, während er im zweiten Teil bis zu einem Faktor 10 betragen kann (s. Abb. 6.45) [Hol01]. Die Grenze bei 380-390 nm ist definiert durch eine charakteristische Kante im Absorptions-Spektrum von PS nach γ-Bestrahlung. Nach n-Bestrahlung tritt diese Kante nicht auf (s. Abb. 6.41).
Der erhöhte optische Endschaden nach n-Bestrahlung könnte seine Ursache in einer erhöhten Bildungsrate des Cyclohexadienyl-Radikals haben (s. Kap. 5.2). Der Abbau dieses Radikals führt im weiteren Ausheilungsverlauf zu einer großen Breite zyklischer und aromatischer Ketone [Wal93], deren optische Absorptions-Zentren meist im UV-Bereich liegen. Ihr Einfluss reicht aber bis in den optisch sichtbaren Bereich hinein. Insbesondere für größere Wellenlängen als 400 nm werden durch n-Bestrahlung Absorptionszentren gebildet, welche unter γ-Bestrahlung bedeutend kleiner ausfallen (vergl. Abb. 6.42 und 6.45).
Unterhalb von 320 nm scheint sich bei n-bestrahltem im Vergleich zu γ-bestrahltem Polystyrol eine zusätzliche Absorption zu bilden. Der relative Unterschied zwischen n- und γ-Bestrahlung wächst mit sinkender Wellenlänge (s. Abb. 6.43).

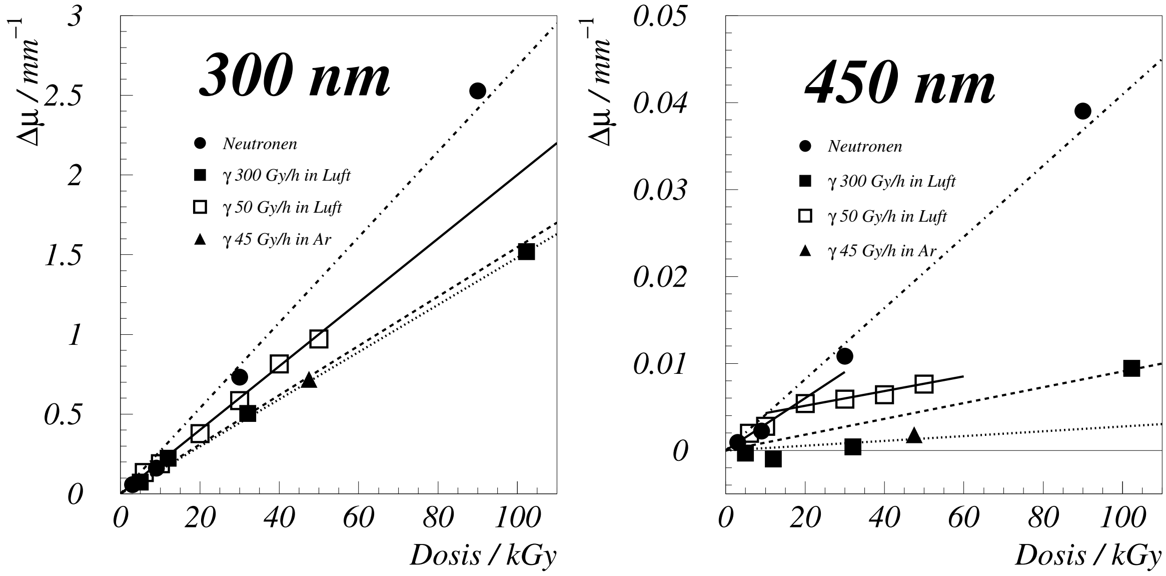


Abbildung 6.45: Vergleich der Schwächungs-Koeffzienten zwischen n- und γ-Bestrahlung bei 300 und 450 nm

Eine Separation der einzelnen Schadensanteile, verursacht durch Neutronen und γ-Strahlung ist aber nicht eindeutig möglich, da der Einfluss des gelösten Sauerstoffs in den Proben auf die Schadenshöhe nicht endgültig geklärt werden konnte. Somit läßt sich abschließend auch nicht genau ermitteln, wie groß der Anteil des Schadens nach Reaktor-Bestrahlung verursacht durch γ-Strahlung am Gesamtschaden ist und wie groß der Anteil des permanenten optischen Schadens, hervorgerufen durch schnelle Neutro-

nen, ist.
Unter der Vorraussetzung, dass die n-Bestrahlung bei der hohen Dosisleistung praktisch sauerstofffrei stattfindet, lässt sich der Schaden, der durch die γ-Bestrahlung verursacht wird, jedoch näherungsweise abschätzen, indem der optische Schaden der 45 kGy γ-Bestrahlung unter Argon für 30 kGy linear interpoliert wird (s. Abb 6.46, linkes Bild). Das gleiche Verfahren liefert das optische Absorptions-Spektrum für eine 30 kGy Reaktor-Bestrahlung mit und ohne γ-Strahlungsanteil von 27% (s. Abb 6.46, rechtes Bild). Die gesamte Dosis D_{ges} am Reaktor ist die Dosis eines Mischfeldes, welches sich aus der Neutronendosis D_n und der γ-Dosis unter Argon $D_{\gamma_{Ar}}$ zusammensetzt.

$$D_{ges} = D_n + D_{\gamma_{Ar}} \tag{6.13}$$

Ein Vergleich der gestrichelten Linien zeigt das optische Absorptions-Spektrum des permanenten Schadens für PS ohne Sauerstoffeinfluss nach γ- und n-Bestrahlung und den Einfluss des LET auf die Bildung des permanenten optischen Schadens in Polystyrol.

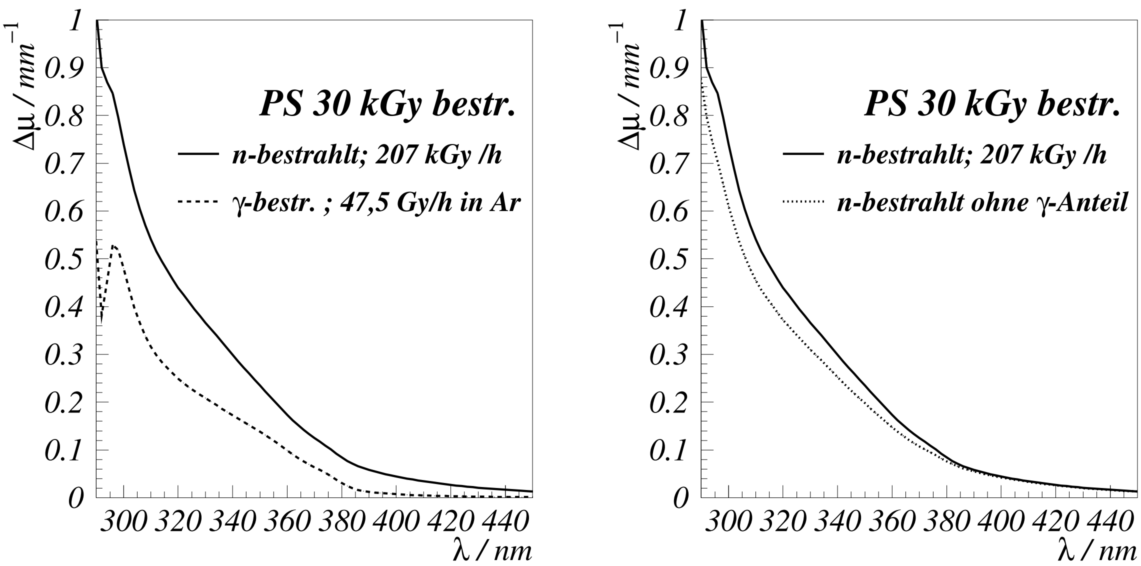


Abbildung 6.46: Das linke Bild zeigt den permanenten optischen Schaden in PS nach Reaktor-Bestrahlung (Mischfeld n-γ) und nach reiner γ-Bestrahlung unter Schutzgas. Die Schadenshöhe der γ-Bestrahlung wurde von 45 kGy interpoliert. Eine Interpolation der γ-Bestrahlung unter Argon auf 27% der Gesamtdosis der Reaktor-Bestrahlung ermöglicht die Bestimmung des optischen Schadens, der allein auf die Neutronen-Strahlung zurückzuführen ist.

6.2.4 Permanentschäden in SCSN38 und SCSN81 T2

Polystyrol ist das Basismaterial für die in der Hochenergie-Physik verwendeten Plastik-Szintillatoren SCSN38 und SCSN81 T2. Die Materialien SCSN38 und SCSN81 T2 liegen in Form von Platten vor, mit einer Dicke von 2,6 (SCSN38) bis 3 mm (SCSN81 T2).
Während die szintillierenden Farbstoffe des SCSN38, das b-PBD und das BDB, von ihrer chemischen Struktur bekannt sind, ist die Struktur der Farbstoffe vom SCSN81 T2 unbekannt. Ihre chemische Zusammensetzung wurde vom Hersteller (Kuraray) nicht offengelegt. Die szintillierenden Farbstoffe des SCSN38 und SCSN81 T2 sind eingebettet in Polystyrol. Die Materialien spielen eine wichtige Rolle im Detektorbau. Dies gilt insbesondere für die Faser SCSF38[19], die aus dem gleichen Material hergestellt wird wie die Szintillatorplatte SCSN38.

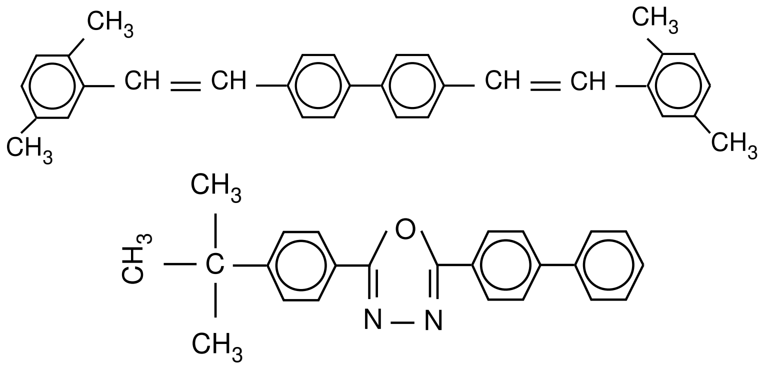


Abbildung 6.47: Struktur der Farbstoffe „BDB” (oben) und „b-PBD” (unten).

Die Einfluss der Farbstoffe im SCSN38 auf das optische Verhalten dieser Materialien, lässt sich gut anhand des Absorptionsvermögens (s. Abb. 6.48) ablesen. Die Absorptionsspektren wurden basierend auf Angaben des Herstellers angefertigt. Dabei befinden sich die Farbstoffe in Lösung und sind nicht in ein Polymer eingebettet. Auffällig ist eine Verschiebung der Absorptions- und Emissions-Spektren um 25-30 nm in den sichtbaren Wellenlängenbereich hinein.
Für einen Vergleich der Szintillator-Materialien mit reinem Polystyrol wurden Polystyrol-Platten von 10x10x2 mm^3 herangezogen. Grundlage der Untersuchungen sind n- und γ-Bestrahlungen (s.Tab. 6.4) bis zu einer γ-Dosis von 50 kGy und einer n-Dosis von ca. 90 kGy.
Zu erkennen ist (s. Abb. 6.49), dass die Szintillatoren für optische Wellenlängen von 800 nm bis 420 nm das gleiche Absorptions-Vermögen besitzen, wie reines Polystyrol[20]. Insbesondere SCSN38 und Polystyrol sind in ihrem optische Absorptionsvermögen praktisch identisch (s.Abb. 6.49). Eine Ausnahme bildet nur das mit 90 kGy n-bestrahlte

[19]Sie wird z. B. verwendet im 6m-Tagger des ZEUS-Detektors [Zie].

[20]Die Darstellung erfolgt hier aus Gründen der Übersichtlichkeit von 360 bis 500 nm. Für größere Wellenlängen als 430 nm haben die Farbstoffe keinen Einfluss mehr auf das Absorptionsvermögen der Szintillatorplatten.

SCSN81 T2 .

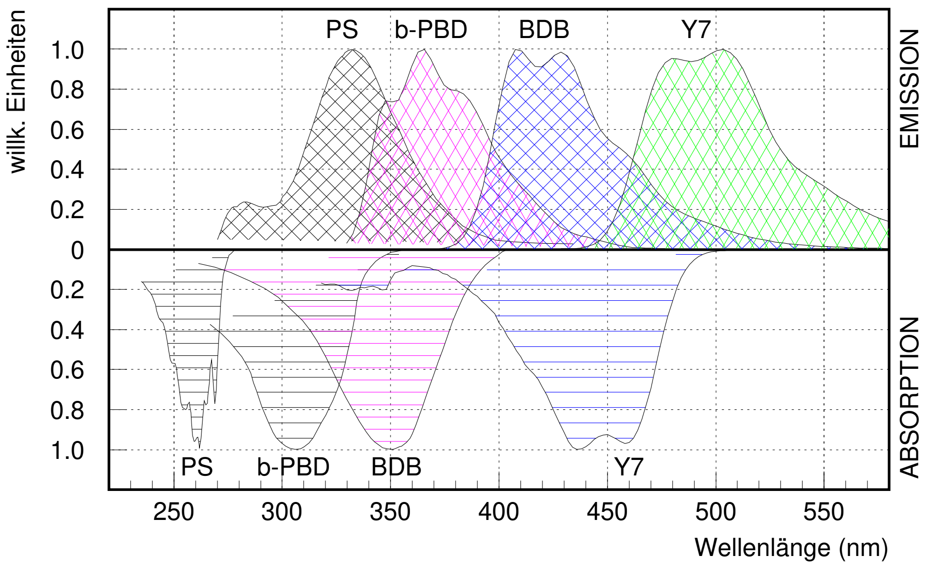


Abbildung 6.48: Normierte Absorptions- und Emissions-Spektren der Farbstoffe in SCSN38 und dem Wellenlängenschieber Y7.

Best.-Ort	Str.	Dosis / kGy	$\dot{D}$ kGy/h	Atmosphäre	frakt.
Ljubljana	n	3; 9; 30; 90	207	Luft	nein
HMI	γ	6; 10; 20; 30; 40; 50	0,050	Luft	nein
HMI	γ	5,7; 9,5; 19; 28,5; 38; 47,5	0,0475	Argon	nein
HMI	γ	5; 12; 32; 102	0,3	Luft	nein

Tabelle 6.4: Bestrahlungs-Tabelle für die Transmissionslicht-Untersuchungen an SCSN38 und SCSN81 T2

Während das SCSN81 T2 sehr schnell mit sinkender Wellenlänge unterhalb von 420 nm undurchsichtig wird, bleibt beim SCSN38 eine Transmission bis hinunter zu 360 nm erhalten. Diese kann indirekt Aufschluss über die Konzentration der in der Probe vorhandenen Farbstoffe liefern.

Es ist schon länger bekannt, dass die Farbstoffe durch Bestrahlung geschädigt werden und somit die Lichtausbeute im Detektor reduziert werden kann. Die Änderung der Lichtausbeute nach Strahlenschädigung ist zum einen auf verminderte Transparenz des Polystyrols zurückzuführen, zum anderen jedoch auch auf eine verminderte Szintillationslicht-Ausbeute durch die geschädigten Farbstoffe [Hol01]. Für das SCSN81 T2 sind Aussagen über die Schädigung der Farbstoffe anhand von Transmissionslicht-Messungen nicht möglich. Die Farbstoffe liegen in einer derart hohen Konzentration in den Materialien vor oder sind so strahlenresistent, dass auch die Proben mit den höchsten bestrahlten Dosen keine Veränderung in der Transmission bedingt durch

Farbstoff-Zerstörung erkennen lassen. Aufschluss erhält man hier nur über die direkte Bestimmung der Fluoreszenzlichtausbeute (s. Kap. 7).
Bei den Transmissionslicht-Messungen am SCSN38 ist das Absorptionsspektrum des b-PBD nur ansatzweise zu erkennen. Beginnend bei etwa 370 nm erstreckt es sich in unseren Untersuchungen bis 360 nm (s. Abb. 6.50). Untersuchungen unterhalb von 360 nm sind bei den verwendeten Probendicken nicht möglich. Deutlich zu erkennen ist das Absorptionsspektrum des BDB (s. Abb. 6.50 und 6.51) im Bereich von 370 bis 415 nm. Die Änderung der Absorption, bedingt durch die Zerstörung der szintillierenden Farbstoffe, lässt sich ermitteln durch Separation des gesamten Schadens $\Delta\mu_{ges}$ in zwei Anteile. Der erste Anteil wird gebildet durch neue, nach Bestrahlung entstandene Absorptionszentren im Polymer ($\Delta\mu_{Po}$). Der zweite Anteil der Änderung des Absorptionsvermögens beruht auf der Zerstörung der Farbstoffe ($\Delta\mu_{Fa}$). Bei den Transmissionsmessungen werden immer beide Anteile gemeinsam gemessen.

$$\Delta\mu_{ges} = \Delta\mu_{Po} + \Delta\mu_{Fa} \tag{6.14}$$

Der Anteil der Änderung der Absorption, bedingt durch die Zerstörung der Farbstoffe ($\Delta\mu_{Fa}$), ergibt sich unmittelbar bei Kenntnis des Gesamtschadens am Szintillator und der Kenntniss der Absorptionsänderung durch die Eintrübung der Polystyrol-Matrix $\Delta\mu_{Po}$ des Szintillators (s. Abb. 6.50). Es zeigt sich nach Bestrahlung eine negative Änderung des Absorptions-Vermögens $\Delta\mu_{Fa}$, die bedingt ist durch die Zerstörung der Farbstoffe.

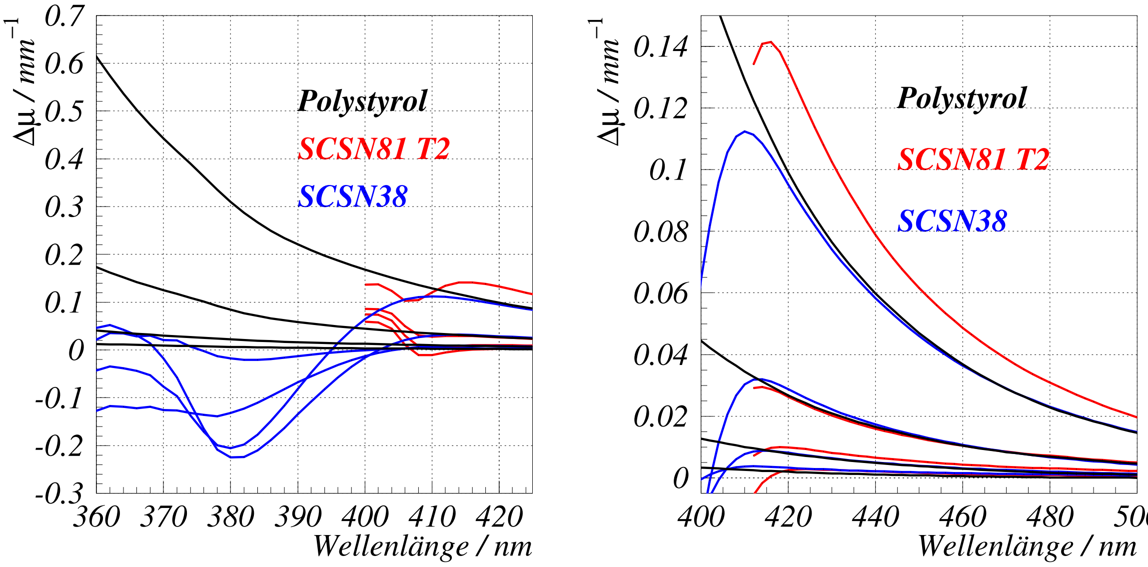


Abbildung 6.49: Polystyrol n-bestrahlt in Ljubljana mit 3, 9, 30 und 90 kGy. Polystyrol, SCSN38 und SCSN81 T2 zeigen in dem Wellenlängenbereich, in dem die Farbstoffe keine Rolle spielen, abgesehen von der höchsten Dosis bei SCSN81 T2, die gleiche Absorptionsänderung.

Nach den in Kap. 6.2.3 vorgestellten Untersuchungen ändert sich das Absorptionsvermögen des Polystyrols in Abhängigkeit von der Bestrahlungsart und der Atmosphäre, unter der die Bestrahlung stattfindet (s. Kap. 6.2.3). Ähnliche Abhängigkeiten von der Bestrahlungsart scheint es auch bei den Zerstörungen der Farbstoffe zu geben. Die besondere Empfindlichkeit des BDB gegenüber γ-Bestrahlung im Vergleich zur n-Bestrahlung ist in Abb. 6.50 dargestellt (s. [Hol01]). Gleichzeitig scheint das b-PBD gegenüber n-Bestrahlung empfindlicher zu sein.

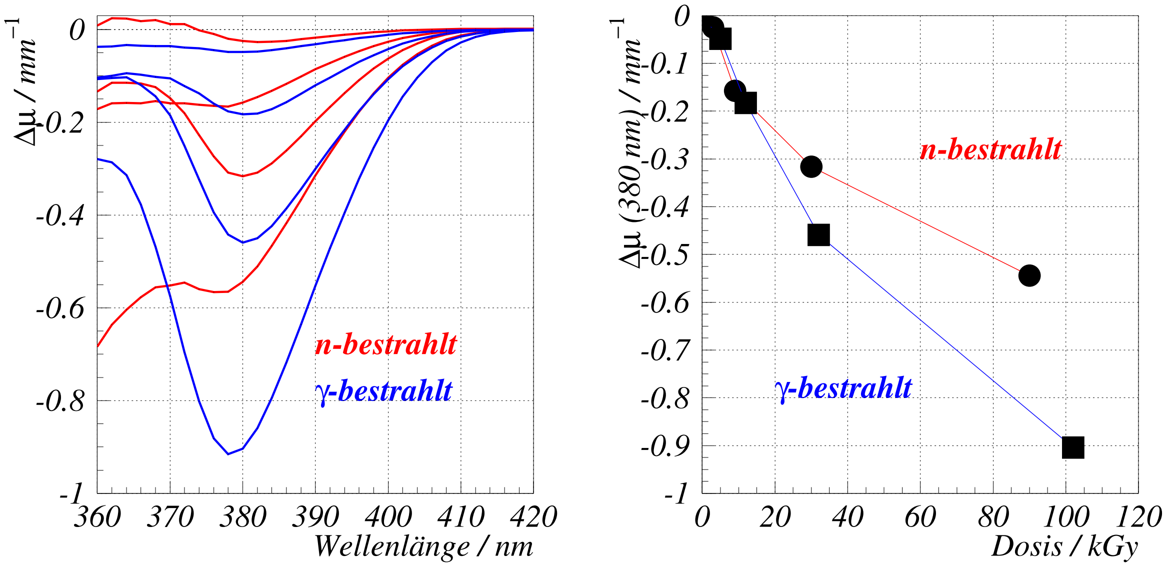


Abbildung 6.50: Farbstoff-Zerstörung in SCSN38 n (γ) bestrahlt mit 3 (5), 9 (12), 30 (32) und 90 (102) kGy. Die zusätzlich Absorption durch die Polystyrol-Matrix ist nach Gleichung 6.14 herausgerechnet worden.

Außerdem zeigt sich eine unterschiedliche Schädigung der Farbstoffe nach Bestrahlung unter Schutzgas (s. Abb. 6.51) und unter Luftatmosphäre. Zum Vergleich wurden zwei Bestrahlungsreihen in Luft und in Argon durchgeführt.

Ein unterschiedlicher optischer Schaden nach Bestrahlung unter Argon und Luft-Sauerstoff bedeutet, dass der Schaden nicht allein durch die primäre Strahlung verursacht wird. Dann wäre der Schaden an den Farbstoffen von der vorherrschenden Atmosphäre unabhängig. Vielmehr muss es sich um einen sekundären Schaden handeln, hervorgerufen durch Radikale, die bei ihrer Migration durch das Polymer auf die Farbstoffe treffen und diese zerstören. Vermutlich sind die Polymer-Radikale in der Lage, wenn sie auf ein Farbstoffmolekül treffen, dort chemische Bindungen aufzubrechen und somit das Absorptions- und Emissions-Verhalten der Farbstoffe zu ändern.

Die beiden Farbstoffe im SCSN38 werden nicht gleich stark durch die Strahlung und das chemische Verhalten der Radikale geschädigt. Das b-PBD wird unter Abschluss von Sauerstoff stärker geschädigt als unter Sauerstoff-Einfluss, während es sich bei dem BDB umgekehrt verhält. Die hohe Empfindlichkeit des b-PBD bei n-Bestrahlung könnte zum Teil auch auf die hohe Dosisleistung der Bestrahlung und die daraus resultierende Sauerstoffarmut in der Probe zurückzuführen sein. Der in den Proben gelöste Sauerstoff wird während der Bestrahlung durch die Bildung von Peroxiden gebunden. Anders formuliert bedeutet dies, dass der Sauerstoff als Fänger für die Polymer-Radikale wirkt. Diese Radikale stehen vermutlich für weitere chemische Reaktionen mit den Farbstoffen nicht mehr zur Verfügung, da eine Wechselwirkung der Peroxide untereinander oder mit dem Polymer bedeutend wahrscheinlicher ist (s. Kap. 6.2.2). Bei hoher Dosisleistung diffundiert praktisch kein Sauerstoff in die Probe nach, sondern wird sofort an der Probenoberfläche zu Peroxid umgesetzt [Dan96]. Die Radikale im Inneren der Probe bleiben erhalten, was einer Bestrahlung unter Schutzgas gleich kommt. Somit können nach n-Bestrahlung besonders viele Farbstoffe durch die Wirkung der Radikale zerstört werden.

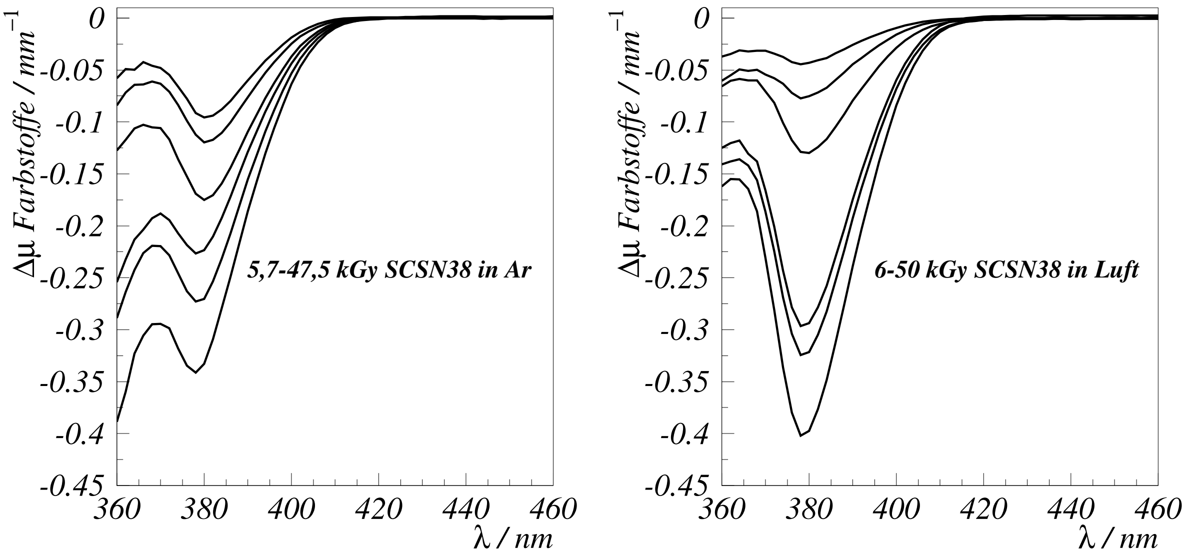


Abbildung 6.51: Vergleich der Farbstoff-Schädigung von SCSN38 bestrahlt in Argon und Luft bei einer Dosisleistung von 50 Gy/h. Die Bestrahlungsdosen von oben nach unten: 6, 10, 20, 30, 40, 50 kGy.

An der Intensität der Szintillationslicht-Ausbeute beim SCSN38 durch hochenergetische Strahlung sind beide Farbstoffe beteiligt. Aus diesem Grund ist die Schädigung beider Farbstoffe zusammen eventuell ein geeigneterer Indikator für die Schwächung der Fluoreszenzlicht-Ausbeute, als ein Farbstoff für sich allein genommen. Stellvertretend für die Änderung der BDB-Konzentration wird die Wellenlänge 380 nm herangezogen. Für das b-PBD ist es die Wellenlänge 360 nm. Die Änderung des Schwächungs-Koeffizienten beider Wellenlängen ist in Abb. 6.52 dargestellt.
Wie sich zeigen wird (s. Kap. 7), hat das Verhältniss der gemeinsamen Schwächungs-Koeffizienten $(\Delta\mu(360nm) + \Delta\mu(360nm))$ von Bestrahlung in Luft-Atmosphäre zu Bestrahlungen in Argon den gleichen Betrag wie das Verhältnis der Änderung Szintillationslicht-

Ausbeute nach „Luft-Bestrahlung” und „Argon-Bestrahlung”.

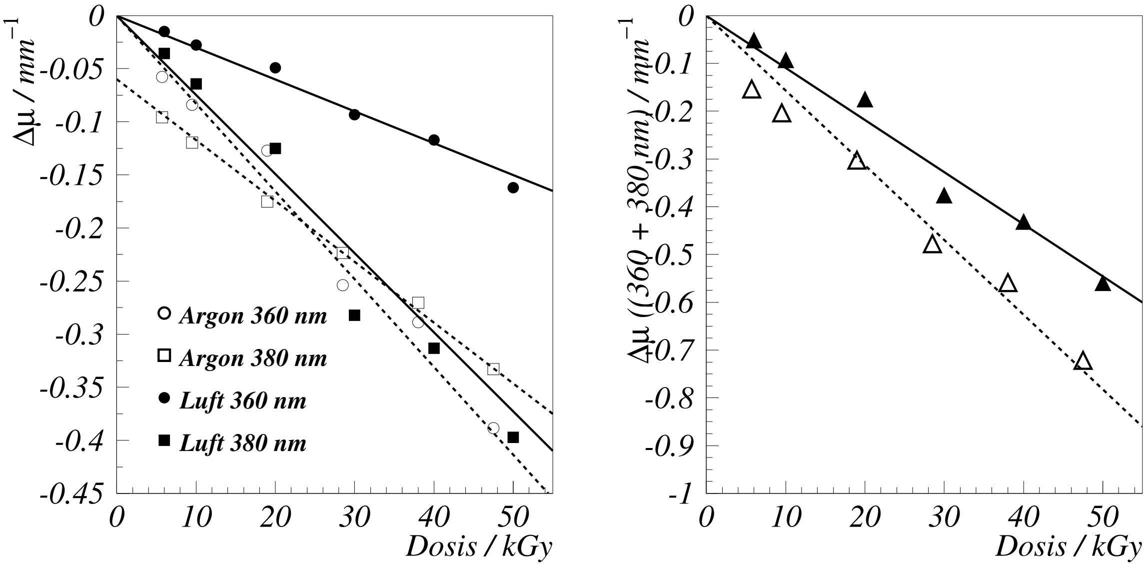


Abbildung 6.52: Linkes Bild: Vergleich der Änderung der Schwächungskoeffizienten von SCSN38 bei 360 nm (b-PBD) und 380 nm (BDB).
Rechtes Bild: Vergleich der Farbstoff-Zerstörung anhand der Transmissionmessungen. Die Änderung des Schwächung-Koeffizienten beruht auf der Änderung des Schwächungs-Koeffizienten $\Delta\mu$ bei 360 nm (b-PBD) und 380 nm (BDB).

Kapitel 7

Fluoreszenzlicht-Messungen

Die Fluoreszenzlicht-Messungen wurden durchgeführt im Rahmen einer Suche nach geeigneten Szintillatormaterialien für Komponenten des ZEUS-Detektors. Das Experiment soll darüber Auskunft geben, wie sich die Materialien unter Strahlenbelastung in Bezug auf die Szintillationslicht-Ausbeute zueinander verhalten. Ziel war es, aus den zur Verfägung stehenden Materialien, dasjenige auszuwählen, das für das Experiment am besten geeignet ist.
Die Auswahl bestand zwischen dem SCSN38 und dem neueren SCSN81 T2. Zusätzlich ging in die Untersuchung ein Polymer mit unbekanntem Szintillator ein, welches für das Experiment „HERA B" am HERA-Speicherring des DESY entwickelt worden ist. Für die Untersuchung wurden Proben der zur Verfügung stehenden Szintillatoren bei der Firma Beiersdorf in Hamburg und am HMI in Berlin bestrahlt.

Best.-Ort	Str.	Dosis / kGy	$\dot{D}$ Gy/h	Atmosphäre	frakt.
Beiersdorf	γ	10, 20, 30	2000-3000	Luft	ja
HMI	γ	6, 10, 20, 30, 40, 50	50	Luft	nein
HMI	γ	5.7, 9.5, 19, 28.5, 38, 47.5	47,5	Argon	nein

Tabelle 7.1: Bestrahlungs-Tabelle für die Untersuchung der Szintillationslicht-Ausbeute.

Im Detektorbetrieb wandeln szintillierende Farbstoffe die Energie der hochenergetischen Strahlung in sichtbares Licht um. Die Lichtausbeute des Farbstoffe in den Szintillatoren kann zum einen durch die Farbstoff-Konzentration und zum anderen durch veränderte Schwächungs-Koeffizienten der Polystyrol-Matrix im Emissions-Wellenlängenbereich der Farbstoffe beeinträchtigt werden.
Die Anregung durch hochenergetische geladene Teilchen soll in den hier vorgestellten Untersuchungen durch die Verwendung einer ^{90}Sr- Elektronenquelle erfolgen. ^{90}Sr emittiert e^- mit einer Energien $E_{\beta max}$ von 0,5 MeV. Bei dem Zerfall des ^{90}Sr entsteht ^{91}Y. Das ^{91}Y zerfällt unter Abgabe von Beta-Strahlung mit einer Energie von

2,2 MeV. Die mittlere Eindringtiefe[1] von Elektronen beträgt ca. $\frac{0{,}44cm}{MeV}$ in Wasser. Die Dichte von Polystyrol ($1,05\frac{g}{cm^3}$) weicht nur geringfügig von der Dichte von Wasser ab. Das Massenstoßbremsvermögen ist für beide Materialien fast identisch und beträgt für 0,51 Mev Elektronen in Wasser 2,034 $\frac{MeV \cdot cm^2}{g}$ und für Polystyrol 2,034 $\frac{MeV \cdot cm^2}{g}$ [Pet88]. Für 2,2 Mev-Elektronen beträgt das Massenstoßbremsvermögen in Wasser 1,83 und in Polystyrol 1,77 $\frac{MeV \cdot cm^2}{g}$. Das Dosis-Maximum der 510 keV-Elektronen liegt bei ca. 1,7 mm Eindringtiefe und für die 2,2 MeV-Elekronen bei ca. 7 mm Eindringtiefe. Das Massenstoßbremsvermögen gibt den LET der Elektronen an, die über Stoßwechselwirkung mit den Hüllenelektronen der bestrahlten Materie ihre Energie verlieren. Der Ernergieverlust durch Bremsstrahlung spielt bei den hier vorliegenden Elektronen-Energien bis 2,2 MeV und der geringen Kernladungszahl des Polystyrols eine untergeordnete Rolle (s. Abb. 7.1).

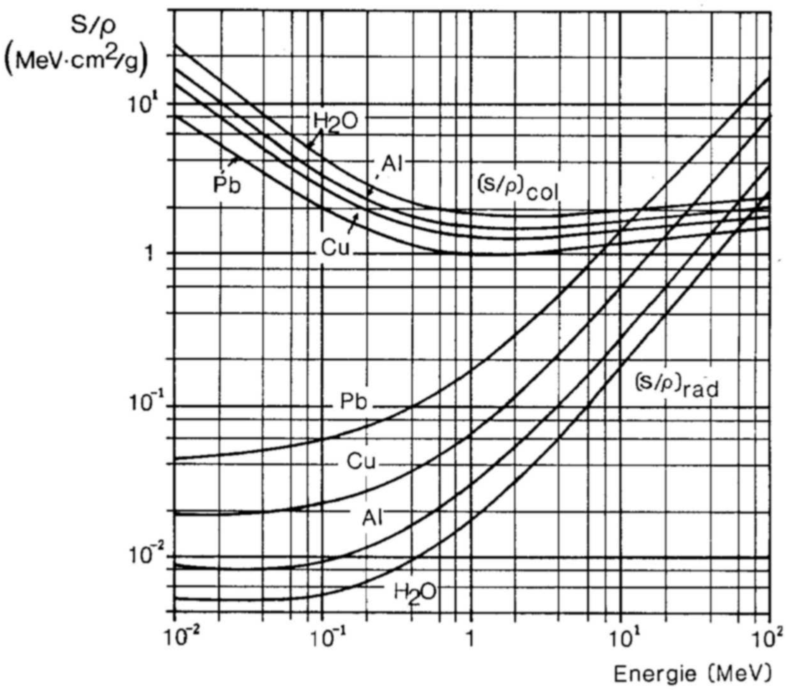


Abbildung 7.1: Massenstoßbremsvermögen von Elektronen-Strahlung in Wasser [Pet88]

Die Dosis an der Probenoberfläche beträgt 75% der Maximaldosis (s. Abb. 7.2). Damit ergibt sich für eine Probendicke von 2,6 mm bzw. 3 mm eine annähernd homogene Bestrahlung.

[1] Die mittlere Eindringtiefe von Elektronen in Materie ist die, bei der die Dosis auf 50% ihres Maximalwertes gesunken ist.

Der Versuchsaufbau (s. Abb. 7.1) besteht im Wesentlichem aus einem Photomultiplier (PMT)[2], der sich in einer Kupferröhre befindet. Der PMT wird über eine externe Spannungsquelle versorgt. Das Auslesen des PMT erfolgt mittels ADC über einen angeschlossenen PC.
Im Abstand von 1 cm vor dem Multiplierfenster befindet sich die zu untersuchende Probe. Alternativ kann auch zusätzlich ein Plättchen Y7 in den Lichtweg zwischen Szintillator und PMT gebracht werden. Der Wellenlängenschieber wandelt das vom Szintillator emittierte Licht in ein Spektrum um, auf welches der Photomultiplier besonders empfindlich reagiert[3]. Außerdem spielt im Bereich um 500 nm die zusätzliche Absorption durch veränderliche oder permanente Absorptionszentren keine Rolle mehr (s. Kap. 6.1.5), so dass Messungen im Detektorbetrieb nicht durch kurzlebige Absorptions-Zentren beeinflusst werden. Die Proben sind von außen lichtdicht durch eine Kappe verschlossen.

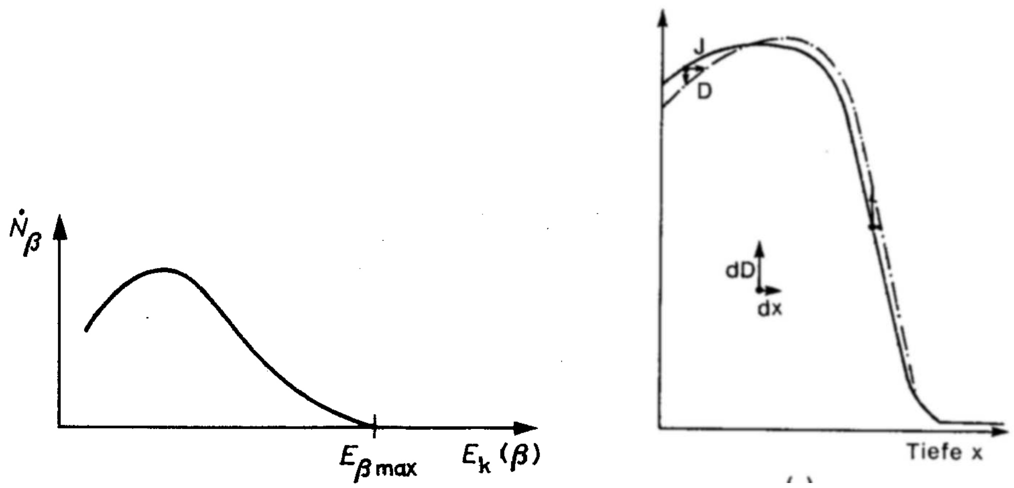


**Abbildung 7.2: Linkes Bild: Elektronenspektrum bei β-Zerfall.
Rechtes Bild: Energie und Ionendosis monoenergetischer Elektronen-Strahlung.**

[2]Hamamatsu R580. Die gleichen Multiplier werden auch im ZEUS-Detektor benutzt
[3]Der Wellenlängenschieber Y7 findet auch am ZEUS-Detektor Verwendung

Die Änderung der Fluoreszenzlichtausbeute hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab: zum einen von der Schwächung der Fluoreszenzlichtausbeute durch Zerstörung der Farbstoffe und zum anderen von der Schwächung des gebildeten Fluoreszenzlichtes I_0 durch die im Polystyrol gebildeten Farbstoffe. Bei einer Probe der Dicke d=2,6 mm hat das Licht, welches radial vom Ursprung abgestrahlt wird, im Mittel einen Weg bis zur Frontfläche, an der es ausgelesen wird, von 1,7 mm zurückzulegen[4].

$$I_{Fl} = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d}$$

Daraus folgt, dass sich die Fluoreszenzlichtintensität um 1% ändert, wenn sich die Absorption μ um $4 \cdot 10^{-3}$ / mm^{-1} ändert. Bei einer effektiven Wellenlänge λ_{eff} von 430 nm für das Intesitätsmaximum des Fluoreszenzlichtes entspricht dies einer Dosis von 15 kGy (s. Kap. 6.2.3). Der Anteil der Änderung der Fluoreszenzlichtausbeute, die nach Bestrahlung durch die gebildeten Absorptionszentren des Polystyrols hervorgerufen wird, beträgt somit für das SCSN38 ca. 25-30%.

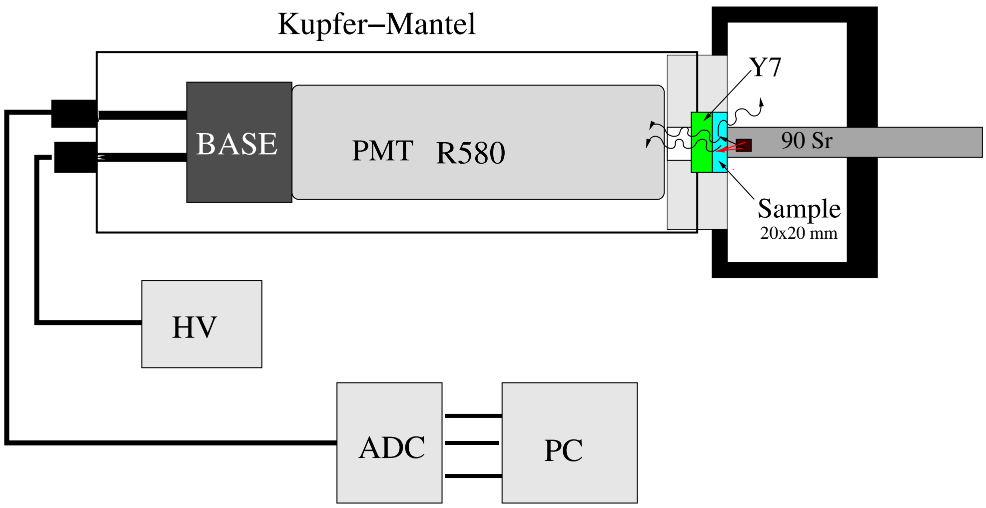


Abbildung 7.3: Versuchsaufbau für die Szintillationslicht-Messungen von SCSN38 und SCSN81 T2

Die Änderung der Fluoreszenzlichtausbeute bei den Szintillatoren SCSN38 (s. Abb. 7.4) und SCSN81 T2 (s. Abb. 7.5) zeigt, dass der Schaden an den Szintillator-Farbstoffen unter Sauerstoff-Einfluss geringer ist als unter Sauerstoff-Abwesenheit. Aus den Unterschieden des Strahlenschadens in Abhängigkeit von der Atmosphäre, in der die Bestrahlung stattgefunden hat, lässt sich erkennen, dass nicht allein die ionisierende Strahlung für die Zerstörung der Farbstoffe verantwortlich sein kann. Es muss sekundäre Mechanismen geben, die über die direkte Strahlungs-Einwirkung hinaus die Farbstoffe

[4]Dies bezieht sich auf einen mittleren Brechungsindex von 1,6 und ohne Berücksichtigung von Mehrfach-Reflektionen.

schädigen. Der Sauerstoff wirkt offensichtlich als Radikalfänger, der die Farbstoffe vor dem Einfluss kurzlebiger und hochreaktiver Radikale schützt. Vermutlich sind es also Radikale, die bei ihrer Migration durch das Polymer auf die Farbstoffe treffen und diese durch chemische Wechselwirkung zerstören. Bei Bestrahlung in Luft werden die gebildeten Radikale sehr schnell in Peroxide umgewandelt. Die Peroxide bilden jedoch, wie wir gesehen haben (s. Kap. 6.2.2), optische Absorptions-Zentren, die die Lichtausbeute der Fluoreszenzlicht-Messungen weiter herabsetzen.
Ein Vergleich zur Bestrahlung mit hoher Dosisleistung (Beiersdorf-Bestrahlung) in Luft und damit geringer Sauerstoffkonzentration in der Probe zeigt, dass hier die Schadenshöhe in etwa das Niveau der Argon-Bestrahlung erreicht (s. Abb. 7.6 und 7.7).
Beide Szintillator-Materialen zeigen also den größeren Strahlenschaden nach Bestrahlungen in Argon-Atmosphäre. Grundsätzlich ist das SCSN81 T2 aber strahlenresistenter als das SCSN38. Insbesondere für hohe Dosen werden bedeutend niedrigere Schadenswerte als beim SCSN38 gemessen. Dass sich die Steigung der Schadenskurve von SCSN81 T2 bei den in Argon bestrahlten Proben schon ab 20 kGy ändert ist widersprüchlich, weil die Fluoreszenzlicht-Messungen nach Bestrahlung bei Beiersdorf eine Linearität in der Schadenshöhe bis 30 kGy aufweisen. Desgleichen führt die Berechnung der Farbstoffzerstörungen anhand der Transmissionslicht-Messungen (s. Abb. 7.4; durchgezogene Linie) zu anderen Ergebnissen (s. Kap. 6.2.4). Auch steigt der Schaden direkt proportional zur Dosis.
Der Schaden an den Farbstoffen bei Bestrahlung in Luft ist bei allen untersuchten Materialien direkt proportional zur bestrahlten Dosis (bis 50 kGy).
Insgesamt lässt sich festhalten, dass SCSN81 T2 die strahlenhärtesten Fluoreszenzlicht-Farbstoffe der untersuchten Materialien besitzt (s. Abb. 7.6). Allerdings hat das Y7 auf die Lichtausbeute des SCSN81 T2 eher einen negativen Einfluss (s. Abb. 7.7), da der Wellenlängenschieber nicht auf das Fluoreszenzlicht des SCSN81 T2 abgestimmt ist. Es lässt sich außerdem festhalten, dass die Untersuchungen der Fluoreszenzlichtausbeute für SCSN38 die gleichen Ergebnisse liefern, wie die Berechnung der Farbstoff-Zerstörung anhand der Transmissionslicht-Messungen (s. Kap. 6.2.4).
Für den Vergleich beider Untersuchungen wurden die Messergebnisse auf 50 kGy in Luft bestrahlt normiert. Unter diesen Normierungsbedingungen ergibt sich aus dem optischen Schaden bei 360 und 380 nm für das SCSN38 eine Möglichkeit zur Bestimmung der Änderung der Fluoreszenzlicht-Ausbeute ΔI_{Fl} bei den verwendeten Probengeometrien. Nach Bestrahlung ergibt sich (s. Abb. 6.52):

$$(\Delta\mu(360nm) + \Delta\mu(380nm)) \cdot 18 = \Delta I_{Fl} \tag{7.1}$$

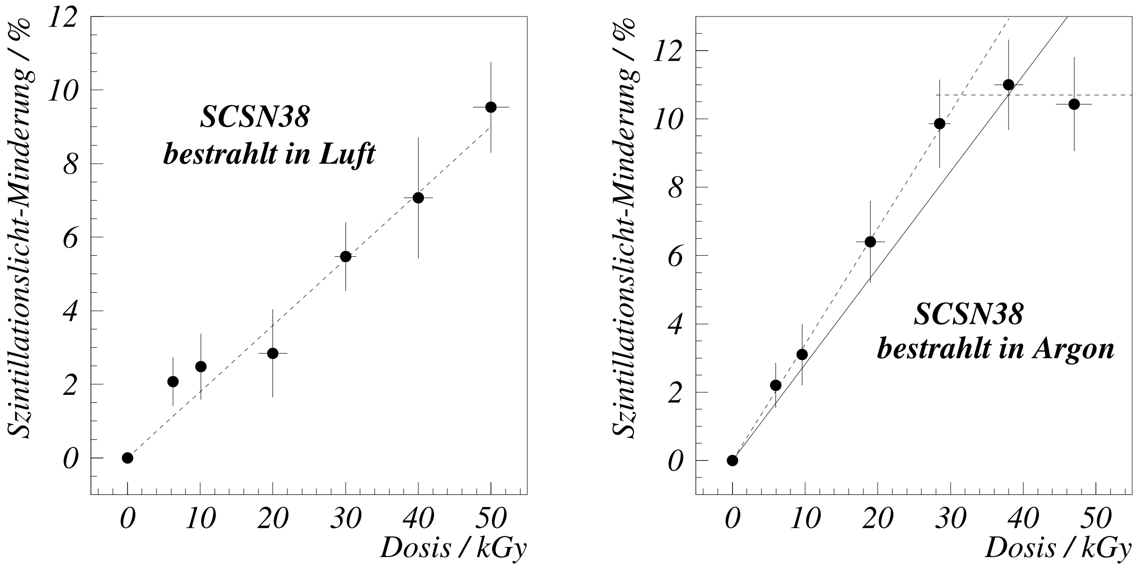


Abbildung 7.4: Szintillationslicht-Ausbeute von SCSN38 in Argon und in Luft. Die durchgezogene Linie im rechten Bild entspricht der Fluoreszenzlicht-Schwächung ermittelt aus den Transmissionslicht-Messungen (s. Abb. 6.47).

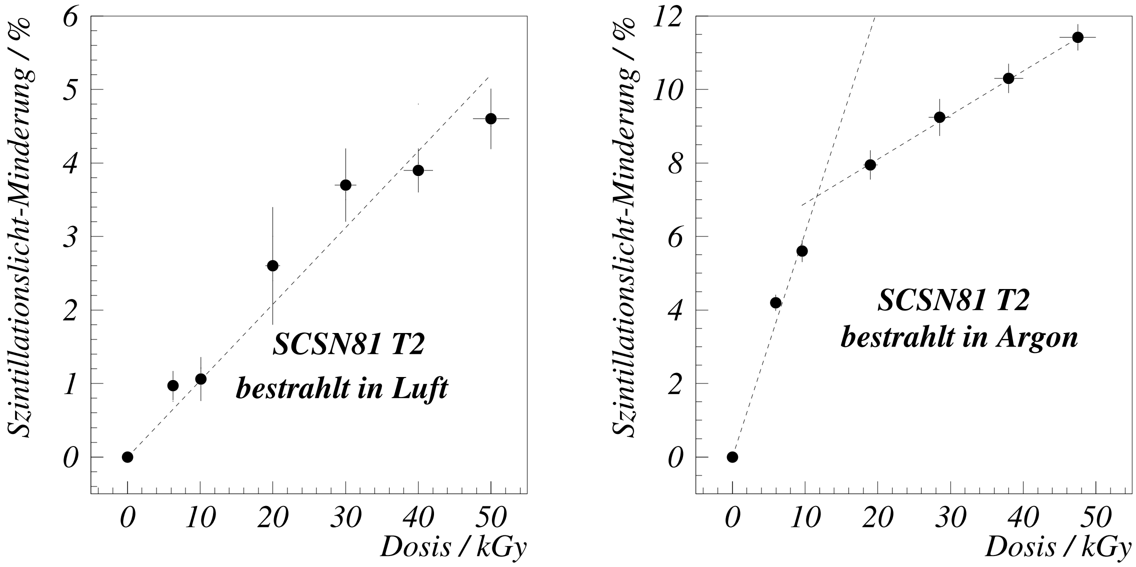


Abbildung 7.5: Szintillationslicht-Ausbeute von SCSN81 T2 in Argon und in Luft

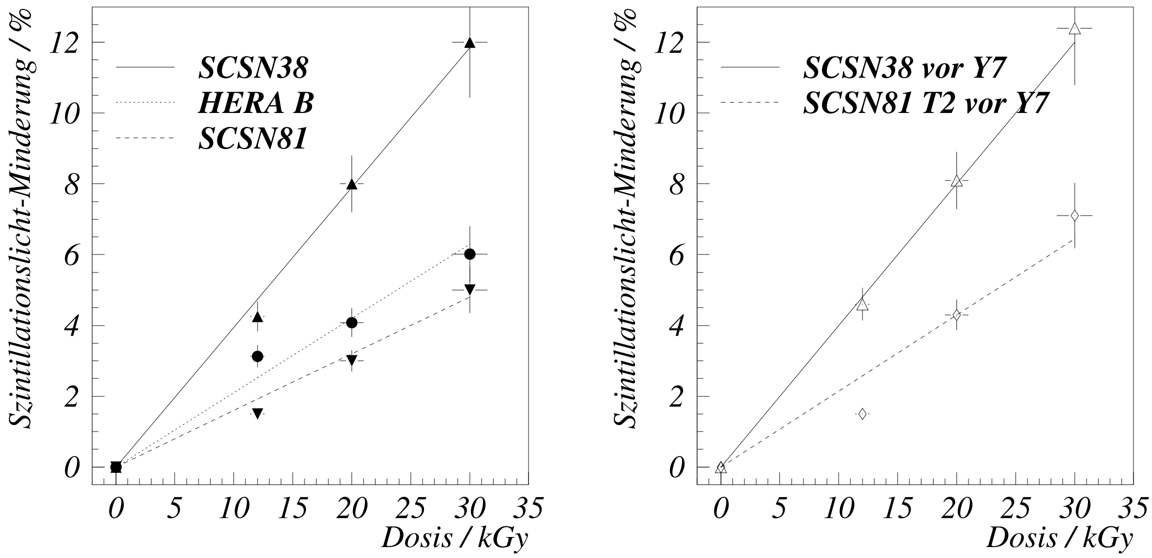


Abbildung 7.6: Szintillationslicht-Ausbeute von SCSN38 und SCSN81 T2 nach fraktionierter 30 kGy-Bestrahlung

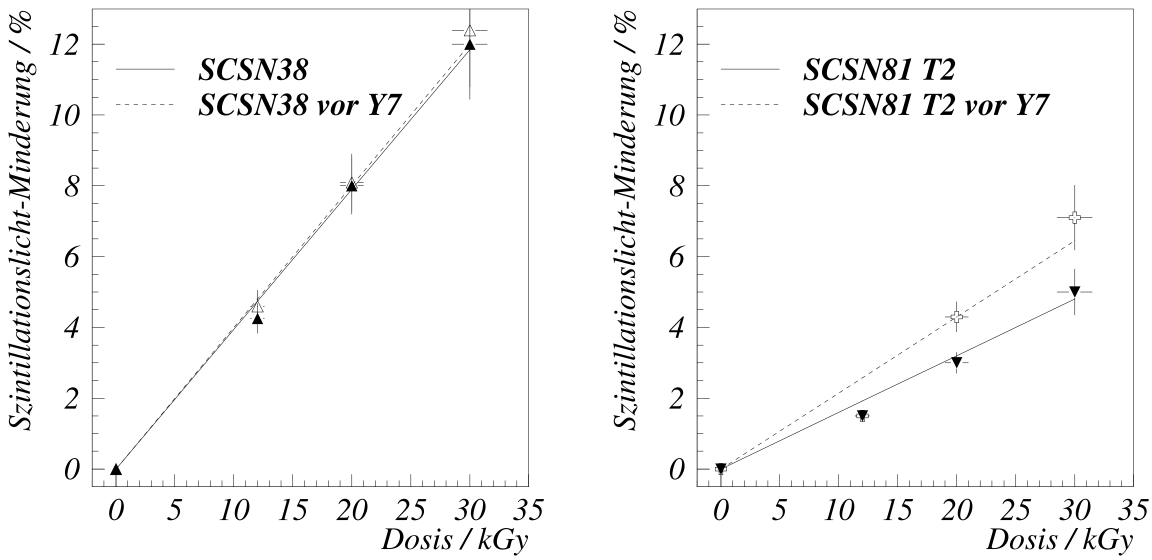


Abbildung 7.7: Vergleich des Einflusses von Y7 bei den Szintillationslicht-Messungen

Kapitel 8

Zusammenfassung

In der hier vorgestellten Arbeit sind Untersuchungen der „Strahlenhärte” von Szintillatoren und Lichtleitern und deren Basismaterialien Polystyrol und PMMA vorgestellt worden. Der Begriff „Strahlenhärte” ist eine Umschreibung für die Tatsache, dass ionisierende Strahlung chemische Bindungen in den Polymeren aufbricht, Radikale in den bestrahlten Materialien bildet und zu Änderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften bis hin zur Zersetzung dieser Materialien führt. Die Radikale können in transparenten Medien zur Bildung charakteristischer optischer Absorptions-Zentren beitragen.
Ältere Untersuchungen gehen bei ihren Vorstellungen davon aus, dass man die optischen Absorptionszentren[1] klar in zwei Anteile gliedern kann: einen veränderlichen Anteil, der durch Radikale hervorgerufen wird und einen permanenten Anteil, der unabhängig vom veränderlichen Anteil direkt durch den Einfluss der Strahlung gebildet wird. Der permanente Schaden wird in der Regel nicht radikalischer Natur sein.
Die meisten bisherigen Untersuchungen der Strahlenhärte in der HEP haben γ-Bestrahlungen mit einer ^{60}Co-Quelle als Grundlage (s. Kap. 3.1). Für die Bestrahlungen werden Bestrahlungseinrichtungen mit einer Dosisleistung von einigen 100 Gy/h bis zu einigen kGy/h eingesetzt. Diese Dosisleistungen führen noch während der Bestrahlung zu einer vollständigen Bindung des gelösten Sauerstoffs in die Radikale in den bestrahlten Materialien [Dan96]. Es kommt zur Bildung von Peroxiden und damit zum Verlust des gelösten Sauerstoffs.
Außerdem kommt es in den Detektoren durch die Wechselwirkung der hadronischen Schauer mit dem Detektor-Material zu einer Strahlenbelastung durch schnelle Neutronen. Der Anteil der Neutronen wird in zukünftigen Beschleunigern wie LHC (CERN) noch steigen. Eine Abschätzung des Strahlenschadens aufgrund der Daten von γ-Bestrahlungen kann zu erheblichen Fehleinschätzungen des Strahlenschadens und damit zu falsch kalkulierten Erwartungen für die Lichtausbeute der Szintillatoren führen.
Die hier vorgestellten Untersuchungen sollen den realistischen Strahlungs-Bedingungen des Detektor-Betriebes näher kommen. Dies geschieht zum einen dadurch, dass berücksichtigt wird dass die Dosisleistung wie im Detektor-Betrieb möglichst nicht so groß

[1] Die optischen Absorptions-Zentren werden auch optischer Strahlenschaden oder kurz Strahlenschaden genannt.

wird, dass dabei der in den Materialien gelöste Sauerstoff durch die gebildeten Radikale vollständig gebunden wird.
Desweiteren wird der Einfluß schneller Neutronen auf die Bildung der Absorptions-Zentren untersucht, allerdings bei hoher Dosisleistung. Aufgrund des hohen LET der Neutronen kommt es zur Bildung größerer Radikalkonzentrationen in den gebildeten Spurs als bei den vergleichsweise homogenen Dosisverteilungen nach γ-Bestrahlungen gleicher Dosis.
Der Nachweis der Strahlenschäden erfolgte mit Hilfe dreier Untersuchungsmethoden. Die Radikale lassen sich mittels ESR-Spektroskopie nachweisen, optische Absorptions-Zentren, die oftmals auch radikalischer Natur sind, durch Transmissions-Spektroskopie und die Zerstörung der Farbstoffe wurde durch Untersuchungen der Szintillationslichtausbeute bestimmt.
Ist kein Sauerstoff in der Probe, so reagieren die Radikale in Abhängigkeit von der Temperatur untereinander und tragen so zu einem Abbau der radikalischen Absorptions-Zentren bei. Diese Prozesse benötigen erheblich mehr Zeit, als der Abbau der Radikale mit Hilfe von Sauerstoff über die Bildung von Peroxiden. Bei geringer Peroxid-Konzentration werden durch Radikalmigration neue nichtradikalische Absorptions-Zentren in Form von Hydroperoxid gebildet. Diese haben einen erheblichen Anteil am permanenten Strahlenschaden. Hohe Peroxid-Konzentrationen dagegen werden in einem Prozess zweiter Ordnung der Peroxide untereinander abgebaut.
Um die radikalischen Reaktionen untersuchen zu können, müssen die Radikale in einem Radikalgemisch identifiziert und ihre Konzentration bestimmt werden. Dies ist erstmals in dieser Arbeit für PMMA gelungen. Es ist gezeigt worden, dass direkt nach Bestrahlung, in Abhängigkeit von der Dosis, bis zu fünf Radikale nachweisbar sind. Jedoch scheinen nur zwei als optische Absorptionszentren zu wirken. Das auffälligste Radikal im PMMA, das sogenannte 9-Linien-Radikal, ist entgegen früheren Untersuchungs-Ergebnissen [Ten72] kein optisches Absorptionszentrum.
Die Ausheilung der Radikale in PMMA erfolgt ohne die Anwesenheit von Sauerstoff in einem Prozess zweiter Ordnung. Einzig das 9-Linien-Radikal nach Neutronen Bestrahlung folgt nicht diesem Mechanismus. Die Ausheilung der Radikale nach n-Bestrahlung erfolgte in dem zur Verfügung stehenden Untersuchungszeitraum bedeutend schneller als nach einem Prozess zweiter Ordnung. Für drei Wochen nach n-Bestrahlung mit 90 kGy und Ausheilung unter Luft-Atmosphäre, deuten die Untersuchungen darauf hin, dass neben einem Abbauprozess auch eine Produktion des 9-Linien-Radikals stattfindet. Extrapolationen der Radikal-Konzentration nach einem Prozess zweiter Ordnung in den Bereich wenige Tage nach Bestrahlung würden zu unrealistisch hohen Radikal-Konzentrationen führen. Es ist aber ein Hinweis darauf, dass in den gebildeten Spurs neue chemische Reaktionen eine Rolle spielen und damit dem Strahlenschaden nach Neutronen-Bestrahlung zugeschrieben werden sollte.
Desweiteren ist der Abbau des 9-Linien-Radikals wahrscheinlich verantwortlich für die Bildung des Triplett-Radikals. Das zeigt, dass neben der Peroxid-Bildung, weitere radikalische Umwandlungs-Prozesse im PMMA über Jahre stattfinden können und damit neue optische Absorptions-Zentren gebildet werden.
Beim PMMA folgt aus der in den Spurs erhöhten Ionisationsdichte eine Erhöhung der Radikalkonzentration insgesamt. Die Folge ist ein schnelleres Ausheilen der veränderli-

chen Schäden nach Neutronen-Bestrahlung im Vergleich zur Ausheilung nach γ-Bestrahlung.
Der veränderliche optische Schaden in Polystyrol ist im Wesentlichen auf das Benzyl-Radikal zurückzuführen. Das mit erheblich geringerer Konzentration gebildete Cyclohexdienyl ist im Gegensatz zu seinen Abbau-Produkten nur schwach optisch absorbierend.
Die Untersuchungen zeigen außerdem, dass der veränderliche und der permanente Schaden miteinander verknüpft sind. Neben der Dosis spielt der LET der Strahlung eine entscheidende Rolle bei der Bildung des permanenten Schadens. Der permanente Schaden von n-bestrahltem PS kann um einen Faktor 10 gegenüber γ-bestrahltem PS ansteigen.
Für die Floureszenzlicht-Ausbeute der auf Polystyrol basierenden Szintillatoren, spielt aber nicht nur die Schwächung des Floureszenzlichtes durch die Farbstoff-Zerstörung eine Rolle, sondern auch die Bildung optischen Absorptions-Zentren in der Polystyrol-Matrix.
Die Zerstörung der Farbstoffe erfolgt im Wesentlichen direkt durch die ionisierende Strahlung. Dennoch scheinen auch radikalische Prozesse eine Rolle zu spielen. Bei Bestrahlungen unter der Einwirkung des als Radikalfänger wirkenden Sauerstoffs fällt der Schaden an den Farbstoffen im SCSN38 deutlich geringer aus, als bei Bestrahlungen unter Schutzgas. Ob die Fluoreszenzlicht-Ausbeute insgesamt mehr durch die optischen Absorptions-Zentren oder durch die Farbstoff-Zerstörung beeinträchtigt wird, ist entscheidend von der Geometrie der verwendeten Szintillatoren abhängig. Mit zunehmender Weglänge des Lichtes durch den Szintillator sinkt der Einfluss zerstörter Farbstoffe.

Anhang A

Radikalparameter

PMMA 9-Linien-Radikal		
Quartett-Anteil		
g-Faktor ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	Linienbreite ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	rel. Intensität
1,9845	0.0095	0,5778
1.9966	0.0081	1,5111
2,0088	0.0092	1,9556
2,022	0.0013	0,9778
Quintett-Anteil		
1,977	0.0031	0,1556
1,9899	0.0031	0,6889
2,00305	0.00325	1
2,0165	0.0036	0,6667
2,0302	0.0036	0,1334

Tabelle A.1: Parameter 9-Linien-Radikal

PMMA Singulett-Radikal		
g-Faktor ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	Linienbreite ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	rel. Intensität
2,0031	0.0065	1
2,0043	0.003	0,066

Tabelle A.2: Parameter Singulett-Radikal

PMMA Dublett-Radikal		
g-Faktor ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	Linienbreite ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	rel. Intensität
1,9964	0,0060	1
2,0094	0,0050	0,8

Tabelle A.3: Parameter Dublett-Radikal

PMMA Triplett-Radikal		
g-Faktor ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	Linienbreite ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	rel. Intensität
12992	0,011	0,488
2,0029	0.009	1
2,0138	0,011	0,488

Tabelle A.4: Parameter Triplett-Radikal

Polystyrol Benzyl-Radikal		
g-Faktor ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	Linienbreite ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	rel. Intensität
1.9906	0.0079	1
2.00265	0.0118	5,563
2.0144	0.0083	1,2183

Tabelle A.5: Parameter Benzyl-Radikal

Polystyrol Singulett-Radikal		
g-Faktor ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	Linienbreite ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	rel. Intensität
2.035	0.0055	1

Tabelle A.6: Parameter Singulett-Radikal in Polystyrol

SCSN Singulett-Radikal		
g-Faktor ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	Linienbreite ($\frac{h\nu}{\mu_B B}$)	rel. Intensität
2.00065	0.00385	1
2.0062	0.0061	2.027

Tabelle A.7: Parameter Singulet-Radikal in SCSN

Anhang B

PMMA-Spektren

In Kapitel 6.1.3 wurde gezeigt, dass sich der veränderliche optische Schaden im Wellenlängenbereich zwischen 270 und 600 nm auf drei Anteile zurückführen lässt. Von diesen drei Anteilen sind zwei radikalischer Natur: das Dublett- und das Triplett-Radikal. Der permanente Schaden scheint erst nach der chemischen Umsetzung der Radikale mit Sauerstoff oder der Radikale untereinander seinen endgültigen (permanenten) Wert ($\Delta\mu(\lambda, D, \dot{D})$) anzunehmen.
Der Wellenlängenbereich $\lambda > 400$ nm wird nach bisherigen Erkenntnissen ausschließlich durch das Triplett-Radikal beeinflusst. Das bedeutet, die optische Ausheilung schreitet parallel zur Ausheilung des Triplett-Radikals voran. Im Wellenlängenbereich $\lambda < 400$nm überlagern sich die optischen Absorptionsbänder der beiden Radikale und des permanenten Schadens. Eine Zuordnung einer Wellenlänge λ zu allein einem Radikal oder dem permanentem Schaden ist nicht möglich. Die Absorptionbänder überlagern sich in weiten Bereichen.
Der UV-Bereich des Absorptions-Spektrums lässt sich grob in zwei Bereiche einteilen: Teil A mit $370 \ nm > \lambda > 320 \ nm$ und Teil B mit 320 nm $> \lambda > \gtrsim$250nm.
Teil A wird dominiert durch die Absorption des Dublett-Radikals. Durch die große Zeitkonstante, mit der dieses Radikal durch Wechselwirkung mit anderen Radikalen zerfällt, ist seine Ausheilung an Luft durch die Wechselwirkung mit Sauerstoff geprägt. Das bedeutet: $\Delta\mu(t) \sim \sqrt{t}$.
Teil B ist geprägt durch einen sich aufbauenden Endschaden. Dabei konnte nicht geklärt werden, ob der permanente Schaden mehr als ein Absorptionzentrum beinhaltet. Zusätzlich wird der optische Schaden im Wellenlängen-Bereich um 300 nm durch das Triplett-Radikal beeinflusst. Dies macht sich durch einen besonders starken Build-up des Schadens (gemessen an Y7) an dieser Stelle des Spektrums bemerkbar (s. Abb. 6.2). Im benachbarten Wellenlängenbereich um $274 \pm 20 \ nm$ sinkt kurz nach Ausheilungsbeginn die optische Absorption schneller als in ihrer Umgebung. Dies ist auf eine zusätzliche Absorption des Dublett-Radikals zurückzuführen.
Eine Abschätzung der Lage, der Breite und der relativen Intensität der Absorptions-Linien bezüglich der Wellenlänge ist Tabelle B.1 zu entnehmen.

Radikal	Abs. Zentrum (nm)	Linienbreite (nm)	Intensitätsverhältnis
Perm. Schaden	275	45	-
Dublett	274; 320	20; 48	1:3,71
Triplett	300; 418	30; 73	1:0,259

Tabelle B.1: Absorptionsbanden in PMMA.

Beispiele für die Zusammensetzung der optischen Absorptions-Spektren finden sich in Abb. B.1 und B.2. Sie sollen Möglichkeiten aufzeigen, wie sich der optische Schaden zusammensetzten kann. Die Untersuchungsergebnisse reichen nicht aus, um eine eindeutige Zusammensetzung des Spektrums zu rekonstruieren. Da die Linienbreite schmal ist, ist der vereinfachende Ansatz von symmetrischen Absorptions-Kurven im Wellenlängen-Spektrum und nicht im Frequenz-Spektrum gerechtfertigt. Die dazugehörigen Messungen finden sich in Abb. B.3 und B.4.
Das Ausheilung des 9-Linien-Radikals nach Neutronen-Bestrahlung ist mit dem hier vorgestellten Modell zur Radikal-Kinetik nicht erklärbar. Der Ausheilungsverlauf lässt sich nicht allein durch einen Prozess 2.Ordnung erklären. Die Abweichung von diesem Modell steigt mit anwachsender Neutronen-Dosis (s. Abb. B.5 und B.6).

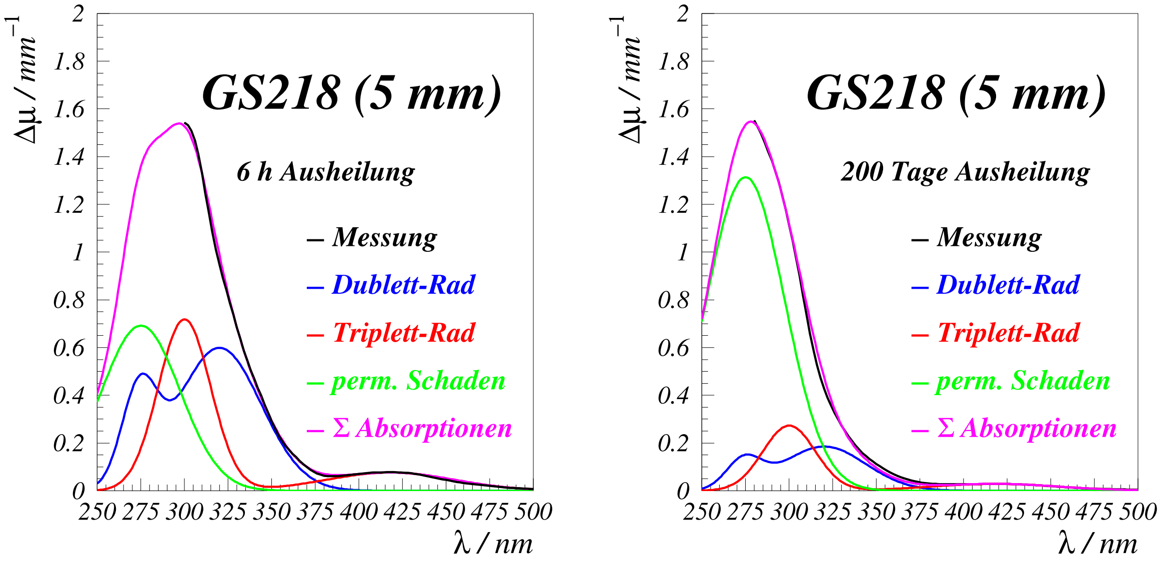


Abbildung B.1: Zusammensetzung des optischen Spektrums von PMMA GS218 (5 mm).

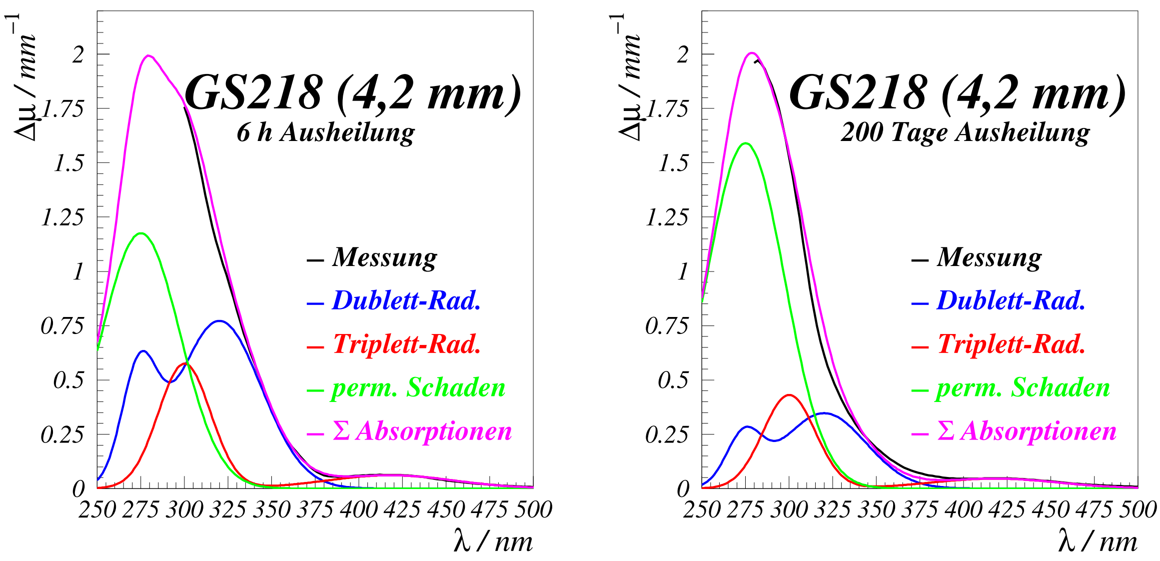


Abbildung B.2: Zusammensetzung des optischen Spektrums PMMA GS218 (4,2 mm).

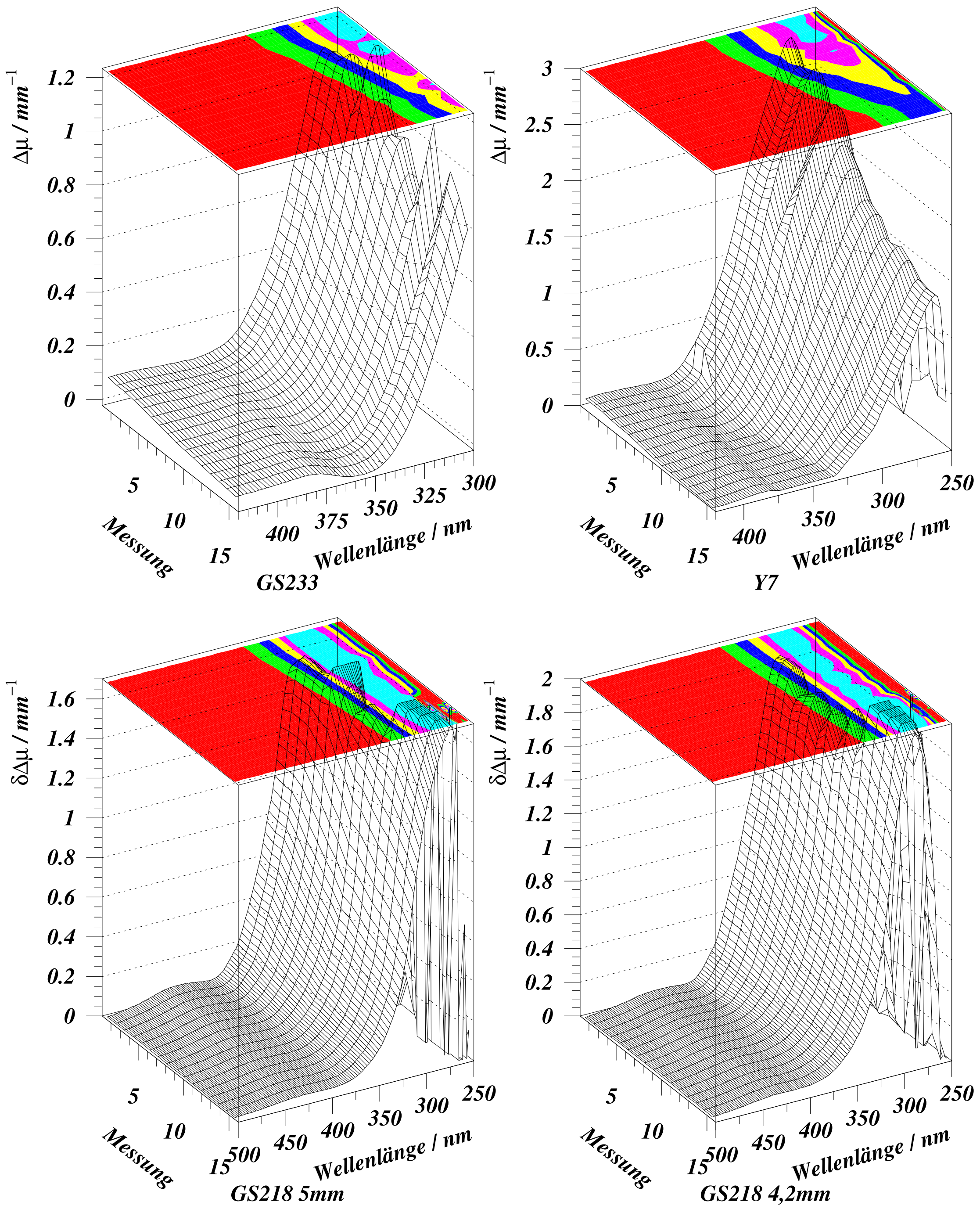


Abbildung B.3: Optische PMMA Absorptions-Spektren im Wellenlängenbereich von 250 bis 500 nm nach 30 kGy γ-Bestrahlung (Beiersdorf) (s. Kap. 6.1). Aufgetragen ist der Schwächungs-Koeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Bilder zeigen den Ausheilungsverlauf bei den vier untersuchten PMMA-Sorten anhand des zeitlichen Verlaufs der Messungen, die sich von 0,25 bis 200 Tage erstreckt.

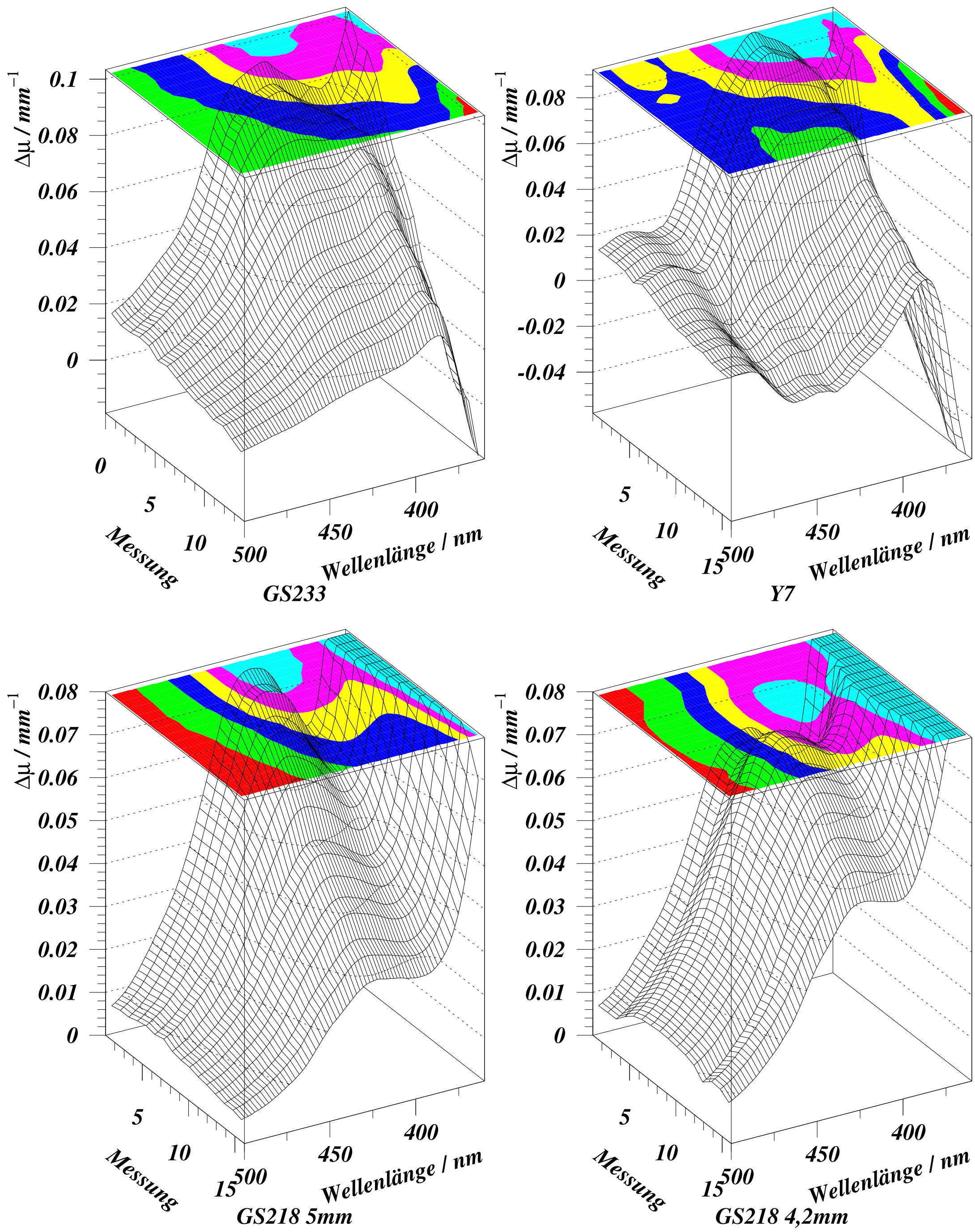


Abbildung B.4: Optische PMMA Absorptions-Spektren im Wellenlängenbereich von 360 bis 500 nm nach 30 kGy γ-Bestrahlung (Beiersdorf) (s. Kap. 6.1). Aufgetragen ist der Schwächungs-Koeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Bilder zeigen den Ausheilungsverlauf bei den vier untersuchten PMMA-Sorten anhand des zeitlichen Verlaufs der Messungen, die sich von 0,25 bis 200 Tage erstreckt.

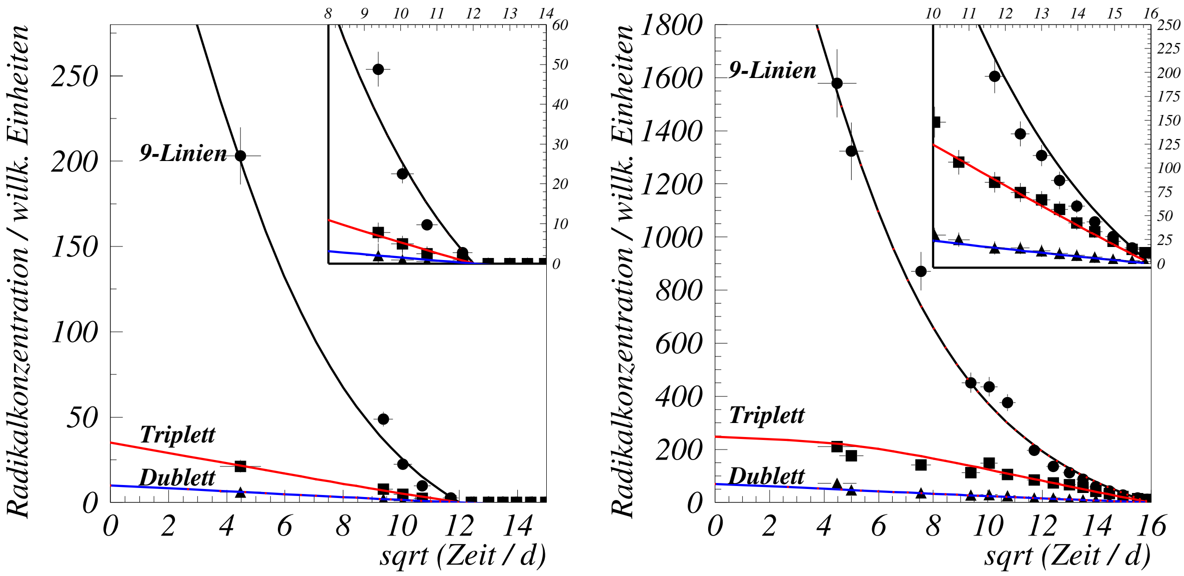


Abbildung B.5: Linkes Bild: Änderung der Radikalkonzentration in PMMA GS233 nach Bestrahlung mit $8,19 \cdot 10^{13} \frac{n}{cm^2}$.
Rechtes Bild: Änderung der Radikalkonzentration in PMMA GS233 nach Bestrahlung mit $2,4 \cdot 10^{14} \frac{n}{cm^2}$. Die kleinen Bilder zeigen eine Ausschnittvergrößerung.

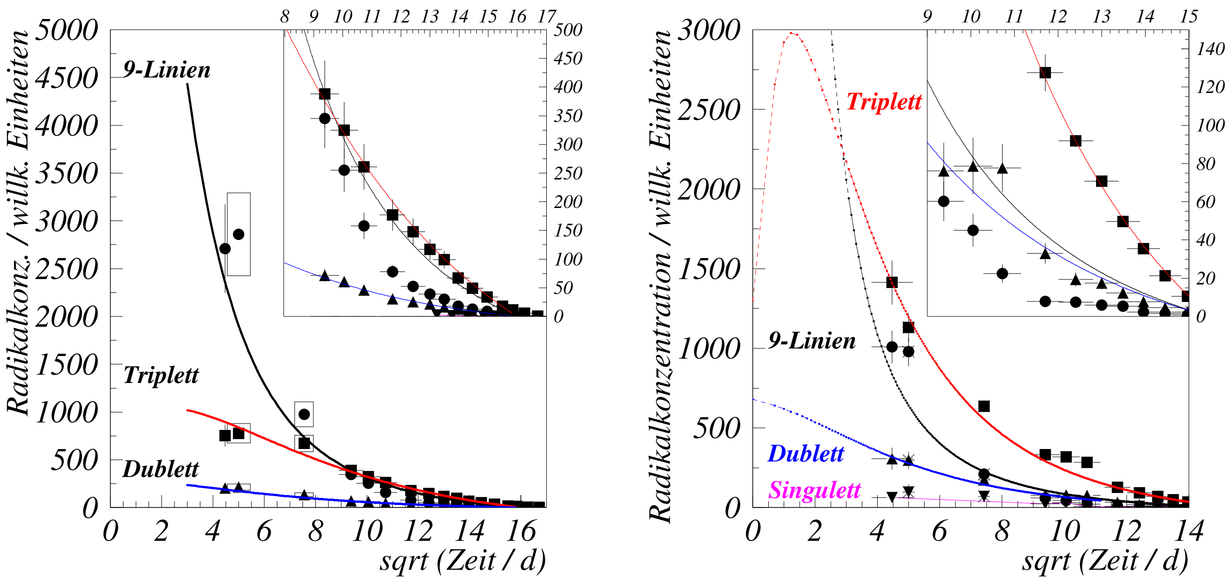


Abbildung B.6: Linkes Bild: Änderung der Radikalkonzentration in PMMA GS233 nach Bestrahlung mit $8,19 \cdot 10^{14} \frac{n}{cm^2}$.
Rechtes Bild: Änderung der Radikalkonzentration in PMMA GS233 nach Bestrahlung mit $2,4 \cdot 10^{15} \frac{n}{cm^2}$. Die Bilder zeigen eine Ausschnittvergrößerung.

Anhang C

Sauerstoffdiffusionsmodell

Die hier vorgestellten Untersuchungen basieren zum größten Teil auf den Untersuchungen an planparallelen Platten. Aus diesem Grunde wird hier nur ein eindimensionales Modell betrachtet. Sämtliche zeitabhängigen Untersuchungen erfolgten an Proben mit dieser Geometrie. Das mathematische Modell, welches den veränderlichen Schaden durch Reaktion der Radikale mit dem eindiffundierenden Sauerstoff (s.[Lad97]) behandelt, soll hier betrachtet werden.
Es sei K_{O_2} die O_2-Menge, die zum vollständigen Abbau der Radikale benötigt wird. Des Weiteren sei definiert:

$$\begin{array}{ccc} C_R(x,t) & = & \text{Radikalkonzentration in der Probe} \\ \theta & = & \text{Diffusionskonstante von } O_2 \\ C_{O_2}(x,t) & = & \text{Konzentration von gelöstem } O_2 \\ S(x,t) & = & \text{Menge des eindiffundierten } O_2 \end{array}$$

Die zeitliche Zunahme der Konzentration $S(\vec{x},t)$ sei dabei proportional zur Radikalkonzentration C_R und zur momentanen Sauerstoffkonzentration C_{O_2}: $\frac{\partial S}{\partial t} = k_1 \cdot C_R \cdot C_{O_2}$. Damit kann die Dynamik bei planparallelen Platten unendlicher Ausdehnung durch eine modifizierte Fick'sche Diffusionsgleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = \theta \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}^2} C_{O_2} - \frac{\partial S}{\partial t}; \text{ mit } \frac{\partial S}{\partial t} = k_1 \cdot C_R \cdot C_{O_2}. \tag{C.1}$$

Ist die Radikalkonzentration $C_R(x,t) \equiv 0$, so erhält man die bekannten Lösungen

$$\begin{aligned} C_{O_2}(x,t) &= K_2(1 - \Phi(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}})), \text{ mit} \\ \Phi(y) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-t^2} dt \end{aligned}$$

Dabei ist K_2 die Sättigungskonzentration von O_2. Es wird angenommen, dass die Radikale in der Probe sofort mit dem eindiffundierende Sauerstoff reagieren[1]. Es gilt:

[1] Dass dies eine idealisierte Darstellung ist, zeigt [Zou02] für das Benzyl-Radikal im Polystyrol

$\forall t > 0 \; \exists z = z(t) > 0$ so dass gilt:

$$\begin{aligned} C_R &= 0 \text{ für } \forall x \text{ mit } x < z \text{ und} \\ C_R &> 0 \text{ für } \forall x \text{ mit } x \geq z \text{ und} \\ C_{O_2}(x,t) &= 0 \text{ für } \forall x \text{ mit } x > z. \end{aligned}$$

Weiterhin sei angenommen, dass die Diffusionskonstante θ unabhängig von der Dosis und Sauerstoff-Konzentration ist. Als Randbedingung soll für die Sättigungskonzentration gelten: $C_{O_2}(\vec{x} = 0, t) = K_2$. Ist die Radikalkonzentration sehr groß ($C_R \gg K_2$), so verschiebt sich die Grenze $z(t)$ nur sehr langsam. Innerhalb des Bereiches $x < z$ gilt $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$, aber auch: $\frac{\partial C}{\partial t} \approx 0$. Somit gilt die Gleichung für den quasi-stationären Fall:

$$\theta \cdot \frac{\partial^2 C_{O_2}(\vec{x}, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} \approx 0 \tag{C.2}$$

Geht man zunächst vom stationären Fall mit $C_R = \infty$ aus, so wird die Gleichung C.2 exakt gleich Null und man erhält die Lösung (bei Randbedingung $C_{O_2}(\vec{x} = z) = 0$):

$$C_{O_2}(\vec{x}) = K_2(1 - \frac{\vec{x}}{z(t)}). \tag{C.3}$$

Von dieser Lösung ausgehend kann man durch Erweiterung die quasi-stationären Lösungen erhalten. Die Stromdichte j des Sauerstofftransportes ist gegeben durch

$$j = -\theta \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} = \theta \frac{K_2}{z} \approx const. \tag{C.4}$$

Die Menge an Sauerstoff, die in der Zeit Δt durch die Fläche F hindurchdiffundiert ist, wird an der Grenzfläche zur sauerstofffreien Zone gebunden und hat sie auf einer Länge Δz aufgefüllt. Es gilt:

$$j \cdot F \cdot \Delta t = C_R \cdot \Delta z \cdot F \tag{C.5}$$

Geht man zu Differentialen über und setzt die Gleichung C.4 für j ein, so erhält man eine Differentialgleichung für das Wandern der Grenzschicht, dargestellt durch z(t):

$$\frac{\theta K_2}{C_R} dt = z \cdot dz; \text{ deren Lösung ist:} \tag{C.6}$$

$$z(t)^2 = \alpha^2 \cdot t + c, \text{ mit } \alpha^2 = \frac{2\theta K_2}{C_R}. \tag{C.7}$$

Mit der Randbedingung z(0)=0 ergibt sich die Konstante c in der letzten Gleichung zu Null. Eine planparallele Platte ist vollständig von O_2 durchdrungen und es sind (annähernd) alle Radikale abgebaut, wenn z=d/2 ist, mit d=Dicke der Probe. Daraus ergibt sich eine Ausheilzeit für planparallele Proben von:

$$t_E = \frac{d^2 C_R}{8\theta K_2} \tag{C.8}$$

Anhang D

Fehlerbetrachtung der Radikal-Konzentration

Ausgangspunkt für die Bestimmung der Radikal-Konzentrationen in den Polymeren sind die gemessenen Radikal-Spektren. Der relative Fehler einer ESR-Messung σ_{ESR} ist gerätespezifisch und wurde auf etwa 5% bestimmt. Hinzu kommen Fehler aus Positionierungs-Ungenauigkeiten der Probe in der Cavity, die den Fehler einer Messung σ_{Mess} auf 8% anwachsen lassen. Der Fehler in der Positionierung tritt bei den hier verwendeten quaderförmigen Proben auf, da es keine Möglichkeit gibt die Proben immer exakt gleich mit einer Vorrichtung in der Cavity zu positionieren. Im Allgemeinen werden Proben am ESR mit der Hilfe von Quarz-Küvetten fixiert, deren Enden ausserhalb der Cavity justiert werden können. Dieses Verfahren schloss sich bei den hier vorgestellten Untersuchungen aus.
Besteht das gemessene ESR-Spektrum aus einem Gemisch von Radikalen, so führt jedes weitere, zusätzlich zu dem in seiner Konzentration zu bestimmenden Radikal (s. Kap. 4.2.4), zu einer Vergrößerung des Fehlers bei der Bestimmung der Radikal-Konzentration. Die Größe dieses Fehlers ist stark abhängig von der Form des ESR-Signals und davon wie weit die gemessenen ESR-Spektren sich überlagern.
Die Fehlerangaben der Radikal-Konzentrationen bei der Bestimmung von Radikal A in einem Gemisch aus drei Radikalen (Rad_A, Rad_B, Rad_C) basieren auf folgender Gleichung:

$$\sigma_{Rad_A} = \sigma_{Mess} \cdot \sqrt{\left(\left(log_{10}\left(\frac{I_{Rad_B}}{I_{Rad_A}}\right)\right)^2 + 1\right) + \left(\left(log_{10}\left(\frac{I_{Rad_C}}{I_{Rad_A}}\right)\right)^2 + 1\right)} \tag{D.1}$$

Die Gleichung beruht auf der Erfahrung, dass der Konzentrationsunterschied eines Radikals A von einem Faktor 10 zu jedem der anwesenden Radikale zu einer Vergrößerung des Fehlers σ_{Rad_A} um einen Faktor 2 führt. Die Gleichung gilt nur bei guter ESR-Signal-Qualität und minimal 3% Anteil jedes Radikals an der gesamten Radikal-Konzentration.

Anhang E

KERMA-Tabellen

Die Tabellen beinhalten für Neutronen-Energien den Neutronenfluss, den Kerma-Faktor und die daraus errechnete Dosis in der Bestrahlungs-Röhre F19 des Triga MARK II Reaktors des Jožef Stefan Instituts in Ljubljana (Slovenien) im Januar 2002 .

n-Energie / MeV	Flux $/n \cdot s^{-1}cm^{-2}$	KERMA-F.$/\frac{Gy}{n \cdot cm^{-2}}$	$\dot{D}/Gy \cdot s^{-1}$
9,99999996E-12	-	-	-
1,77799997E-11	-	-	-
3,16199983E-11	-	-	-
5,62299998E-11	-	-	-
1,00000001E-10	-	-	-
1,77799997E-10	33360000,	-	-
3,16200011E-10	66050000,	-	-
5,62299984E-10	216900000,	-	-
9,99999972E-10	883000000,	-	-
1,77799997E-09	2,92099994E+09	-	-
3,162E-09	1,12199997E+10	-	-
5,62299984E-09	3,4639999E+10	-	-
9,99999994E-09	9,61500037E+10	-	-
1,77799997E-08	2,53400007E+11	-	-
3,16200008E-08	5,30799985E+11	-	-
5,62300002E-08	8,28899983E+11	-	-
1,00000001E-07	7,62699973E+11	-	-
1,77800004E-07	3,43899996E+11	-	-
3,16199987E-07	1,10199996E+11	-	-
5,62299988E-07	8,09200026E+10	-	-
9,99999997E-07	7,5279999E+10	-	-
1,77799996E-06	6,96700027E+10	-	-
3,16199998E-06	7,02700012E+10	-	-

Tabelle E.1: Kerma-Tabelle I

n-Energie / MeV	Flux / $n \cdot s^{-1} cm^{-2}$	KERMA-F. /$\frac{Gy}{n \cdot cm^{-2}}$	$\dot{D}/Gy \cdot s^{-1}$
5,62300011E-06	6,88600023E+10	-	-
9,99999975E-06	6,41499996E+10	-	-
1,77799993E-05	6,65000018E+10	1,49999997E-14	0,000997500028
3,16199985E-05	6,54599987E+10	1,10000001E-14	0,000720060023
5,62300011E-05	6,45300019E+10	1,19999996E-14	0,000774359971
9,99999975E-05	7,14699981E+10	1,49999997E-14	0,00107204996
0,000177800001	6,67099996E+10	1,99999996E-14	0,00133419991
0,000316199992	6,88499999E+10	3,50000011E-14	0,00240975013
0,000562299974	6,39299994E+10	4,99999991E-14	0,00319650001
0,00100000005	6,72499999E+10	1,10000001E-13	0,00739749987
0,00178000005	6,71099986E+10	1,89999993E-13	0,0127508994
0,00316000008	7,13100001E+10	3,60000007E-13	0,0256716013
0,00561999995	7,09699994E+10	4,99999998E-13	0,0354849994
0,00999999978	7,06999992E+10	9,99999996E-13	0,0706999972
0,0177800003	7,39899965E+10	1,80000004E-12	0,133181989
0,0316199996	8,15600026E+10	3,08000001E-12	0,251204818
0,0562300012	7,86000036E+10	3,99999998E-12	0,314400017

Tabelle E.2: Kerma-Tabelle II

n-Energie / MeV	Flux / $n \cdot s^{-1} cm^{-2}$	KERMA-F. /$\frac{Gy}{n \cdot cm^{-2}}$	$\dot{D}/Gy \cdot s^{-1}$
0,100000001	9,66999982E+10	6,85999998E-12	0,663361967
0,1778	1,183E+11	9,43000018E-12	1,115569
0,316199988	1,50800007E+11	1,30000004E-11	1,9604001
0,562300026	1,887E+11	1,73999998E-11	3,28338003
1,	2,67200004E+11	2,37000003E-11	6,33264017
1,778	2,89299988E+11	2,98999991E-11	8,65006924
3,16199994	2,87900008E+11	3,90000011E-11	11,2281008
5,62300014	1,40999999E+11	4,59999989E-11	6,48600006
10,	3,41000008E+10	5,7700001E-11	1,96757007
17,7800007	1,822E+09	7,69000003E-11	0,140111804
31,6200008	10000000,	8,90999982E-11	0,000890999974
56,2299995	0,	1,29999997E-10	0,
100,	0,	1,49999999E-10	0,
	$Flux_{ges} n \cdot s^{-1}$		$\dot{D}_{ges}/Gy \cdot s^{-1}$
	$1,576 \cdot 10^{12}$		42,69

Tabelle E.3: Kerma-Tabelle III Schnelle Neutronen

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich noch herzlich bei allen bedanken, die an der Entstehung dieser Arbeit mitgewirkt haben.

- Insbesondere bedanke ich mich bei Prof. Dr. K. Wick und Dr. U. Holm für die Aufgabenstellung und die sehr interessanten Anregungen und Diskussionen.
- Mit gutem Rat unterstützten mich auch alle weiteren Mitglieder meiner Arbeitsgruppe: Dr. Ilja Bohnet, Dr. Wolfgang Busjan, Sadegh Fagihi, Rainer Peter Feller, Dr. Nils Gendner, Silke Göb, Dr. Dieter Horstmann, Sönke Jakobs, Nils Krumnack, Dietmar Kummerow, Martin Kunz, Andreas Kunze, Nikolas Latuske, Dr. Armin Meyer-Larsen, Heinz Prause, Arzu und Andy Ziegler.
- Auch ein ganz besonderer Dank gebührt den Lektoren Sibylle Mevenkamp und Dr. Thomas Zoufal.
- Eine freundliche Unterstützung habe ich bei den Bestrahlungen meiner Proben erhalten durch Dr. von Hurter von der Firma Beiersdorf in Hamburg, durch Dr. Janata vom Hahn-Meitner-Institit in Berlin und durch Dr. Vladimir Cindro vom Jožef Stefan Institut in Ljubljana (Slovenien).

Literaturverzeichnis

[Asm94] A. Asmone et al., *Thermal neutron radiation damage on light yield and attenuation of scintillating fibres*, Nucl. Instr. and Meth. A 338 (1994) 338-403, 1994

[AML96] Armin Meyer-Larsen, *Neutroneninduzierte Strahlenschäden in Plastikszintillatoren* Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1996

[Att86] F.H. Attix, *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*, John Wiley & Sons, 1986

[Bar82] John H. Barrett, *Dosimetry with Dyed and Undyed Acryilc Plastic*, Int. J. App. Radiat. Isot. Vol 33, pp1177-1187, 1982

[Bod97] B. Bodmann, *Vergleichende Alanin-Dosimetrie und Untersuchung strahleninduzierter Schäden an SCSN38 mit Hilfe der Elektron-Spin-Resonanz-Spektroskopie*, Diplomarbeit, Hamburg, 1997

[Bus92] W. Busjan, *Untersuchungen von Strahlenschäden an Polymethylmethacrylat*, Diplomarbeit, Hamburg, 1992

[Bus97] W. Busjan, *Strahlenresistenz szintillierender Kunststoffasern in der Hochenergiephysik: Entstehung und Zerfall kurzlebiger Absorptionszentren*, Dissertation, Hamburg, 1997

[Cas80] R. S. Caswell et al., *Kerma Faktors for Neutron Energies below 30 MeV*, Radiation Research 83, 217-254(1980), 1980

[Cin02] Vladimir Cindro, Institut Josef Stefan, Ljubljana, Slovenien, Mündliche Mitteilung 2002

[Con89] F. Coninckx, H. Schönbacher, A. Bartolotta, S. Onori, A. Rosati, *Alanine Dosimetry as the Reference Dosimetric System in Accelerator Radiation Environments*, Appl. Radiat. Isot., Bd. 40, Nr. 10-12, S. 977ff, 1989

[Dan96] A. Dannemann, *Untersuchungen zur Strahlenresistenz polymerer Materialien für den Einsatz in Experimenten der Hochenergiephysik*, Dissertation, Hamburg, 1996

[Geu70] C. David, D. Fuld, G.Geuskens, *Radiolysis of Polymethylmethacrylate in the Presence of Ethylmercaptan*, Die Makromolekulare Chemie 139 (1970) 269-276 (Nr. 3454), 1970

[Geu73] Christiane David, Georges Geuskens, *Identification of Free Radicals Produced by the Radiolysis of Poly(methyl methacrylate) and Poly(methl acrylate) at 77°K*, Die Makromolekulare Chemie 165 273-280, 1973

[Geu75] Christiane David, Francois De Bie, Georges Geuskens, *Mechanism of the Radiolysis of Polymethylmethacrylate at 77K Effect of Ethanethiol on Post-Irradiation Reactions*, Die Makromolekulare Chemie 176, 3493-3496, 1975

[Geu78] Christiane David, Willy Piret, Masato Sakagucchi,Georges Geuskens, *Electron Spin Resonance Study of Polymer Degradation, 2*, Die Makromolekulare Chemie 179, 181-187, 1978

[Gil93] K. T. Gillen, J.S. Wallace, R.L. Clough et al. *Dose-Rate Dependence of the Radiation-Induced Discoloration of Polystyrene*, Radiat. Phys. Chem. Vol. 41, No. 1/2, pp 101-113, 1993

[Gil96] H. Kudoh, K.T. Gillen, R.L. Clough et al. *Pulsed e^- Beam Irradiation - A Comparison of Dose Rate Effects and LET Effects , Radiat. Phys. Chem. Vol. 48 No. 5, pp. 555-562, 1996*

[Goe] S. Göb Diplomarbeit in Vorbereitung, Hamburg

[Hak93] H. Haken, H.C. Wolf Molekülphysik und Quantenchemie Stuttgart, 1993

[Har69] L. A. Harrah, ESR of Radicals Produced in ^{60} Co Gamma Irradiated Polysterene, Mol. Christals and Liquid Christals 9(1969), pp 197-210, 1969

[His95] D. Hischke Strahlenschäden in Polymethylmethacrylat bei sehr geringer Energiedosis, Diplomarbeit, Hamburg, 1995

[Hol01] U. Holm, B. Bodmann, Neutron-irradiated plastic scintillators, Nucl. Instr. and Meth. B185 (2001) 299-304, 2001

[Kas91] Hisatsugo Kashiwabara et al. Nature of Peroxy Radicals in Polypropylene Radiat. Phys Chem. Vol 37, No 3 pp. 511-515, 1991

[Kat86] Y. Katsumura u.a., Fast Neutron Irradiation Effects - III. Sensitivity of Alanine Systems for Fast Neutron Having an Energy of 1 MeV, Radiat. Phys. Chem., Vol.28, Nr.4, S.337ff, 1986

[Kud97] H. Kudoh et al. High Energy Ion Irradiation Effects on Polymer Materials - LET Dependence of G Value of Scission of Polymethylmethacrylate, Radiat. Phys. Chem. Vol. 50 No. 3, pp. 299-302, 1997

[KRI98] *Edvard S. Kristof Characterization of Neutron Flux in the Exposure Channel F19 of the TRIGA MARK II Reactor in Ljubljana, Nuclear Energy in Central Europe '98, Terme Čatež, 1998*

[Mus88] *Musiol et al., Kern und Elementarphysik, VCH Verlagsgesellschaft 1988*

[Lad97] *R. Ladwig, Untersuchungen von Strahlenschäden an Basismaterialien für Szintillatoren und Lichtleiter mittels Transmissionspektroskopie und Elektronspinresonanz, Hamburg 1997*

[Pet88] *W. Petzold, H. Krieger, Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz, Band 1+2, Stuttgart 1988*

[Pryor74] *W.A. Pryor Einführung in die Radikalchemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1974*

[Sch70] *K. Scheffler, H.B. Stegman, Elektronenspinresonanz, 1974*

[Sch95] *S. Schacht, Der Einfluß von Sauerstoff auf die Lichtausbeute strahlengeschädigter Plastikszintillatoren, Dipomarbeit, Hamburg, 1995*

[Sti89] *V. Stieber, Ausheilen von Strahlenschäden des Plastikszintillators SCSN-38 unter verschiedenen Gasatmosphären, Diplomarbeit, Hamburg 1989*

[Sc98] *F. Szõcs, Changes in ESR Spectra of PolyMethyMethAcrylat used in retrospective dosimetry of radiation accidents, Radiat. Phys. Chem. Vol 51, No 2, pp 181-184, 1998*

[Ten72] *J. J. Ten Bosch, Relation between Free Radicals in Ultraviolet Absorption in Polymethylmethacrylate, Journal of Polymer Science: Part A-1 Vol. 10, 1679-1685, 1972*

[Wal93] *J. S. Wallace, M. B. Sinclair, K. T. Gillen, R. L. Clough, Colour center annealing in γ-irradiated Polystyrene, under vacuum and air atmospheres, Radiat. Phys.Chem. Vol 41, No 1/2, pp 85-100, 1993*

[Wick91] *K. Wick et al., Recovery of dose rate dependence of radiation damage in scintillators, wavelength shifters and light guides, Nucl. Instr. and Meth. B61 (1991) 472-486, 1991*

[Wick02] *K. Wick, persönliche Mitteilung, 2002*

[Wul95] *B. Wulkop, Messung von Strahlenschäden in Szintillatoren und Lichtleitern während und nach der Bestrahlung mit UV-Licht und γ-Strahlung, Diplomarbeit, Hamburg, 1995*

[Zie] *Arzu Ziegler, Dissertation in Vorbereitung, Hamburg*

[Zou02] *T. Zoufal, Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften und Veränderung der Fluoreszenz von Kunststoffszintillatoren durch Röntgenstrahlung, Dissertation, Hamburg, 2002*

Index

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben.

Hamburg, im Oktober 2002 Bernd Bodmann