

# Strukturbestimmung regelloser Strukturen mittels Streustrahlung

Von Dr. HANS COLL

Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N.Y., USA

Streustrahluntersuchungen mit Licht und Röntgenstrahlen ermöglichen die Strukturbeschreibung regellos angeordneter Materie durch Angabe statistischer Mittelwerte der Dimensionen. Die abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten können u. a. zur Bestimmung der inneren Oberfläche poröser Substanzen (die z. B. für Katalyseprobleme wichtig ist), zur Ermittlung von Teilchengröße und -gestalt in idealisierten (verdünnten) Systemen, als auch zur Interpretation der „kritischen Opaleszenz“ verwendet werden.

## Einleitung

Im Gegensatz zu einem Kristall, dessen Aufbau sich durch eine durchgehende geometrische Gesetzmäßigkeit auszeichnet, läßt sich die Struktur einer amorphen Substanz meist nur mit Hilfe gewisser statistischer Mittelwerte beschreiben. Wir wollen in diesem Zusammenhang eine Betrachtung der Molekülstruktur, wie dieser Begriff in der organischen Chemie verstanden wird, von vornherein ausschließen. Auch die chemische Zusammensetzung ist hier nicht von primärem Interesse. Vielmehr geht es darum, die Inhomogenität einer Substanz zu charakterisieren, d. h. ein Maß anzugeben für die mittlere Größe und Verteilung von Zonen innerhalb der Substanz, die sich voneinander hinsichtlich ihrer Dichte oder chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Diese Zonen — es mag sich hier um Hohlräume in einem dehydratisierten Gel, um Mikrokristallite, Atomanhäufungen (*clusters*) oder auch um Moleküle kolloidaler Größe in irgendeiner Matrix handeln — sollen im allgemeinen um ein Vielfaches größer sein als kleine Moleküle. Man könnte, von einem geometrischen Modell ausgehend, eine Einstufung hinsichtlich der Regellosigkeit des Aufbaus der Substanz vornehmen: Beginnend mit regellos angeordneten kugelförmigen, homogenen Zonen einheitlicher Größe, die mit einem großen mittleren Abstand in eine homogene Matrix eingebettet sind, könnte man die Modellvorstellung schrittweise verallgemeinern, bis zu dem Fall dichtgepackter Zonen von beliebiger Gestalt, Größe und Verteilung. In dieser Arbeit soll u. a. gezeigt werden, in welcher Weise Streustrahlmethoden, die bekanntlich ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung der Materie darstellen, auch im letzteren, allgemeinsten Fall zu Strukturcharakterisierungen herangezogen werden können.

Durch die Arbeiten von Laue, Bragg, Debye und anderen Forschern wurde bald nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen das überaus wichtige Gebiet der Röntgenkristallstrukturanalyse erschlossen<sup>1)</sup>. Das dieser Untersuchungsmethode zugrundeliegende Phänomen, nämlich die Interferenz der Streuwellen, beschränkt sich nicht auf periodische Strukturen, sondern spielt bei der Untersuchung regellos aufgebauter Substanzen eine ebenso große Rolle.

Wenn elektromagnetische Strahlung — Röntgenstrahlen oder Licht — auf Materie auftrifft, so werden Elektronen zu Schwingungen angeregt. Die schwingenden Materiedipole stellen Ausgangspunkte sekundärer Kugelwellen dar, die als gestreute Strahlung bezeichnet werden. Letztere ist von gleicher Phase und Wellenlänge wie die einfallende Strahlung und unterscheidet sich hierdurch von Sonderfällen wie Raman-Strahlung oder Fluoreszenz. Wellen zeigen die Erscheinung der Interferenz. Man kann sich nun die Materie als eine Ansammlung einer großen Zahl von Streuzentren vorstellen, durch deren räumliche Vertei-

lung die Struktur charakterisiert wird. Demgemäß wird die Interferenz der von diesen Zentren ausgehenden Streuwellen — also deren gegenseitige Schwächung oder Verstärkung — von der Struktur abhängen. Die Intensität des Streulichts, gemessen unter verschiedenen Winkeln zum Primärstrahl, ist natürlich von der Interferenz der Streuwellen abhängig, und es ist möglich, unter gewissen Bedingungen von dieser Intensitätsverteilung auf die Struktur der Materie zu schließen. Als Streuzentren fassen wir kleine Regionen auf, die sich durch lokale Schwankungen der Dielektrizitätskonstante — also durch positive oder negative Abweichungen von der mittleren Dielektrizitätskonstante der Substanz — auszeichnen. Ob mit Streuzentren etwa einzelne Elektronen, Atome oder größere Gebilde gemeint sind, hängt von den experimentellen Bedingungen, insbesondere von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung ab; von Bedeutung ist nur, wie weitgehend sich die Feinheiten der Struktur im Streuexperiment bemerkbar machen. Die lokale Dielektrizitätskonstante ist ein Maß für den Streuwert eines Zentrums. Ihr entspricht bei kurzen Wellen (Röntgenstrahlen) die lokale Elektronendichte. Im Falle von Licht ist sie durch das Quadrat der Brechzahl gegeben.

Eine Zone innerhalb der streuenden Substanz kann man sich aus einer beliebig großen Zahl von Streuzentren zusammengesetzt vorstellen. Vom Standpunkt der Streustrahluntersuchung muß die Zone, um erkennbar zu sein, sich von ihrer Umgebung hinsichtlich der Dielektrizitätskonstante abheben, eine Bedingung, die in der Regel bei unterschiedlicher Dichte oder chemischer Zusammensetzung erfüllt ist.

Die regelmäßige (periodische) Anordnung der Streuzentren (Atome oder Ionen) in Kristallen manifestiert sich in scharf ausgeprägten Intensitätsmaxima (Reflexen) des gestreuten Röntgenlichtes. Im Falle eines einzigen Abstandsparmeters der Streuzentren,  $d$ , ist die Position der Reflexe durch die einfache Braggsche Beziehung gegeben:

$$(1) \quad n\lambda = 2d \sin \theta/2$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $\lambda$  = Wellenlänge,  $\theta$  = Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Licht

Bei regelloser Verteilung der Materie treten keine scharfen Intensitätsmaxima auf, vorausgesetzt, daß die experimentellen Bedingungen so gewählt sind, daß die Feinstruktur (der atomare Aufbau der Substanz) sich in der Streustrahlung nicht bemerkbar macht. Ist z. B. eine Substanz aus regellos angeordneten Kristalliten aufgebaut, deren mittlere Dimensionen 50 Å oder größer sind, so soll das Streuexperiment so geleitet werden, daß bloß das Mosaik der Kristallite, nicht aber die Gitterstruktur derselben die Intensitätsverteilung des Streulichts bedingt. Letztere wird dann zumeist monoton mit zunehmendem Streuwinkel abnehmen.

<sup>1)</sup> Vgl. W. Hoppe, Angew. Chem. 69, 659 [1957].

## Experimentelle Bedingungen

Betrachten wir also eine Länge von  $50 \text{ \AA}$  als typisch für die Dimensionen der Zonen in einer Substanz. Nimmt man Röntgenlicht von  $\lambda = 1 \text{ \AA}$ , so findet man mit Hilfe von Gl. (1), daß der Streuwinkel  $\theta$  von der Größenordnung  $1^\circ$  ist. Man wird also, um die Struktur dieser Substanz zu bestimmen, die Röntgenstreuung bei kleinen Winkeln studieren müssen. Der atomare Aufbau andererseits, dem Abstände kleiner als  $50 \text{ \AA}$  entsprechen, wird sich bei Intensitätsmessungen unter größeren Winkeln bemerkbar machen. Verwendet man UV oder sichtbares Licht ( $\lambda = 2000$  bis  $8000 \text{ \AA}$ ), so kann man über den ganzen Winkelbereich messen (etwa von  $20^\circ$  oder kleineren Winkeln bis  $160^\circ$ ). Dieses langwellige Licht ist bedeutend „größer“, und die atomare Struktur macht sich daher auch im Bereich großer Winkel nicht bemerkbar. Allerdings ist dabei auch die Empfindlichkeit gegenüber der Struktur allgemein herabgesetzt.

Die zu untersuchende Probe muß natürlich für die gewählte Lichtart durchlässig sein. Auf die notwendigen Unterschiede der Elektronendichte bzw. der Brechzahlen wurde bereits aufmerksam gemacht. Die Brechzahl-Unterschiede zwischen den Zonen sollen jedoch nicht groß sein, da sonst die Polarisation der Materie eine merkliche Störung des Primärfeldes hervorruft, was zu theoretischen Komplikationen führt. Im Falle von Röntgenlicht besteht diese Schwierigkeit nicht, und große Elektronendichte-Unterschiede sind wünschenswert wegen der damit verbundenen größeren Streuintensität. Effekte, die durch Mehrfachstreuung bedingt sind, sollen vernachlässigbar klein sein.

Die experimentelle Aufgabe in der Röntgenkleinwinkelstreuung sowohl wie in der konventionellen Streulichtmethode besteht darin, monochromatisches, parallel gebündeltes Licht von hoher Intensität  $I_0$  durch ein Präparat zu schicken und die Intensität des gestreuten Lichtes  $I(\theta)$ , in einem gewissen Abstand vom Präparat als Funktion des mit dem Primärstrahl eingeschlossenen Streuwinkels  $\theta$  zu messen. Die Angabe eines einzigen Winkels genügt in allen Fällen, in denen  $I(\theta)$  kreissymmetrisch um die Achse des (unpolarisierten) Primärstrahls ist. Ist dieser polarisiert, so mißt man in der Ebene senkrecht zur Polarisationssebene. Da  $I_0$  gewöhnlich um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als  $I(\theta)$ , bedarf es besonderer Vorkehrungen, um den Primärstrahl nach Durchdringen des Präparats auszublenden und störende Reflexionen zu vermeiden. Dieses Problem gewinnt besondere Bedeutung bei Messungen unter kleinen Winkeln.

Auf Einzelheiten der Instrumentation soll hier nicht näher eingegangen werden. In der konventionellen Streulichtmethode<sup>2-4)</sup> wird meist eine Quecksilberdampflampe als Lichtquelle benützt, deren blaue ( $\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$ ) bzw. grüne Linie ( $\lambda_0 = 5461 \text{ \AA}$ ) man durch Filter isoliert. Als Detektor dient in der Regel ein empfindlicher Photomultiplier, dessen Photostrom der Streulichtintensität proportional ist. Der Detektor ist auf einer Goniometerscheibe montiert und um die streuende Substanz schwenkbar. Arbeitet man mit Flüssigkeiten, so eignet sich eine zylindrische Glas- oder Quarzzone von einigen cm Durchmesser als Behälter für die streuende Substanz.

Die experimentellen Schwierigkeiten sind im allgemeinen in der Röntgenkleinwinkelmethode<sup>5-8)</sup> bedeutend größer. Teilweise sind sie verbunden mit der Monochromatisierung des Primärbündels, besonders aber ist die Messung des Streulichts in unmittelbarer

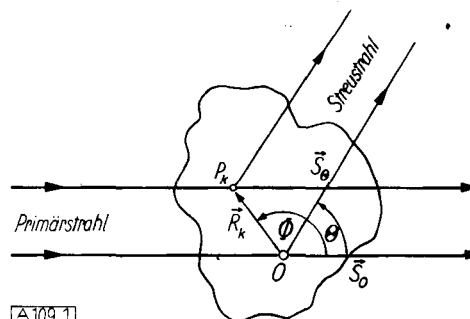
Nähe des Primärstrahls schwierig. Als Strahlungsquelle dient meist eine Kupferantikathode, von der die Cu-K $\alpha$ -Linie (1,54 Å) isoliert wird. Der wohldefinierte Primärstrahl durchsetzt ein Präparat von sehr geringer Schichtdicke; als Detektor für die Streustrahlung verwendet man entweder eine photographische Platte, deren Schwärzung man photometriert, oder aber für genauere Messungen ein Geiger-Zählrohr. Die untere Grenze vieler Apparate liegt bei mehreren Winkelminuten.

Ein besonderes Problem stellt die absolute Intensitätsmessung dar, wie sie z. B. bei der Molekulargewichtsbestimmung gelöster Kolloide mittels der konventionellen Streulichtmethode erforderlich ist, da ein direkter Vergleich von primärer und gestreuter Intensität schwer durchzuführen ist. Vielfach verwendet man eine wohldefinierte Vergleichssubstanz, deren Streuwert bekannt ist. Bei Strukturbestimmungen kann jedoch vielfach auf absolute Intensitätsmessungen verzichtet werden, da in erster Linie die Änderung von  $I(\theta)$  mit  $\theta$  die strukturellen Eigenschaften der Substanz widerspiegelt.

### Ableitung der Intensitätsgleichung

Die Aufgabe besteht also darin, mit Hilfe des Interferenzprinzips die Intensität des Streulichts,  $I(\theta)$ , mit der Struktur der Materie in Beziehung zu setzen<sup>5, 6, 8)</sup>. Formal ist diese Beziehung, abgesehen von einem Proportionalitätsfaktor, die gleiche für Licht und Röntgenstrahlung.

Vorerst sollen noch einige Bedingungen festgelegt werden: Das Streuvolumen,  $V$  (etwa  $1 \text{ mm}^3$ ), soll groß sein im Vergleich zur mittleren Größe der Zonen in einer isotropen Streusubstanz. Das parallele Primärlichtbündel, vertikal zur Beobachtungsebene (in Abb. 1 senkrecht zur Zei-



**Abb. 1. Interferenz von Streuwellen (vgl. Text)**

ebene) polarisiert, durchlaufe die Substanz geradlinig und ohne wesentliche Schwächung. Das gestreute Licht werde in einem Abstand von der Substanz beobachtet, der groß ist im Vergleich zum Durchmesser des Primärstrahlbündels.

Man greift zunächst einen Streupunkt  $P_k$ , der von einem beliebigen Ursprung  $O$  den Abstand  $\vec{R}_k$  hat, aus der streuenden Substanz heraus (Abb. 1). Die Amplitude  $a_k$  der von  $P_k$  ausgehenden Streuwelle ist gegeben durch

$$(2) \quad \mathbf{a}_k = f_k e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s}_0 - \vec{s}_0) \cdot \vec{R}_k)} e^{i \omega t};$$

$f_k$  ist ein für den Punkt  $P_k$  charakteristischer Streufaktor,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes in dem betreffenden Medium,  $\omega$  die Kreisfrequenz;  $\vec{s}_0$  und  $\vec{s}_0$  sind Einheitsvektoren in Richtung des Beobachters, bzw. in Richtung des Primärstrahls. Das Skalarprodukt  $([\vec{s}_0 - \vec{s}_0] \cdot \vec{R}_k)$  drückt den Wegunterschied  $\Delta_k$  einer in  $P_k$  gestreuten Welle gegenüber dem Ursprung aus (vgl. Abb. 1).

$$\Delta_k = ([\vec{s}_0 - \vec{s}_0] \cdot \vec{R}_k) = R_k [\cos(\varphi - \theta) - \cos \varphi]$$

Für ein System von Streupunkten ist die resultierende Amplitude  $A$  gegeben durch die Summe

$$(3) \quad A = \sum_k a_k = \sum_k f_k e^{-i\hbar(\vec{s} \cdot \vec{R}_k)} e^{i\omega t}$$

- <sup>2)</sup> K. A. Stacey: Light Scattering in Physical Chemistry, Academic Press, New York, and Butterworths, London, 1956.
- <sup>3)</sup> Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 3, Teil 1, S. 408; Bd. 3, Teil 2, S. 443.
- <sup>4)</sup> A. Peterlin, Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry 9, 176 [1959].
- <sup>5)</sup> A. Guinier, G. Fournet, C. B. Walker u. K. L. Yudowitch: Small-Angle Scattering of X-Rays, John Wiley & Sons, Inc., New York, and Chapman and Hall, London 1955.
- <sup>6)</sup> W. W. Beeman, P. Kaesberg, J. W. Anderegg u. M. B. Webb, in S. Flügge: Handbuch der Physik, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, Bd. 32, S. 321.
- <sup>7)</sup> O. Kratky, Z. Elektrochem. 60, 245 [1956]; Angew. Chem. 72, 467 [1960].
- <sup>8)</sup> V. Gerold, Z. angew. Physik 9, 43 [1957].

worin zur Abkürzung  $h = \frac{2\pi}{\lambda}$  und  $\vec{s} = \vec{s}_0 - \vec{s}_0$  gesetzt wurde. Die Intensität erhält man, indem man  $A$  mit ihrer komplex konjugierten Größe  $A^*$  multipliziert:

$$(4) \quad I(\theta) = AA^* = \sum_k \sum_j f_{kj} f_{kj}^* \cos h(\vec{s} \cdot \vec{r}_{kj});$$

$\vec{r}_{kj}$  bezeichnet den Vektorabstand zwischen zwei Streupunkten  $P_k$  und  $P_j$ .

An dieser Stelle nehmen wir vereinfachend an, daß sämtliche Abstände  $\vec{r}_{kj}$  mit gleicher Wahrscheinlichkeit alle Richtungen in Raum einnehmen können, was z. B. in einer anisotropen Substanz nicht der Fall ist. Diese Bedingung besagt anschaulich für ein verdünntes System, daß innerhalb des Streuvolumens die Teilchen (etwa Makromoleküle in einer Lösung) mit gleicher Wahrscheinlichkeit alle Orientierungen einnehmen können, d. h., bei einer großen Zahl von Teilchen im Streuvolumen, werden alle Orientierungen gleichmäßig vertreten sein. Ausschlaggebend für  $I(\theta)$  wird daher der Mittelwert des Ausdrucks  $\cos h(\vec{s} \cdot \vec{r})$  sein. Es kann ohne Schwierigkeit gezeigt werden, daß dieser Mittelwert gleich  $\frac{\sin hsr}{hsr}$  ist, und Gl. (4) geht über in

$$(5) \quad I(\theta) = \sum_k \sum_j f_{kj} f_{kj}^* \frac{\sin hsr_{kj}}{hsr_{kj}}$$

Zu beachten ist, daß nunmehr  $r_{kj}$  ein Skalar ist, also bloß die Distanz zwischen zwei Punkten, ohne Rücksicht auf die Richtung. Gleicherweise ist  $s = 2 \sin \theta/2$  eine skalare Größe. Um  $I(\theta)$  in Gl. (5) zu berechnen, ist über alle Werte der Funktion

$$f_{kj} f_{kj}^* \frac{\sin hsr_{kj}}{hsr_{kj}}$$

die Summe zu bilden; man findet diese Werte, indem man paarweise, der Reihe nach, jeden der  $N$  Streupunkte mit jedem Streupunkt kombiniert. Die Funktion  $I(\theta)$  hat ein Maximum bei  $\theta = 0$  ( $s = 0$ ,  $\sin hsr/hsr = 1$ ), da alle Streuwellen in Richtung des Primärstrahls in Phase sind und somit keine destruktive Interferenz der Streuwellen stattfinden kann.

Soweit haben wir die Vorstellung aufrecht erhalten, daß es sich um eine Konstellation diskreter Streupunkte handle. Tatsächlich ist aber das Streuvolumen als ein Kontinuum von Streuzentren anzusehen. Man stelle sich also das Streuvolumen in beliebig kleine Volumelemente unterteilt vor, wobei jedem dieser Volumelemente ein Streupunkt zugewiesen sei. Die Streufaktoren ersetzen wir durch Größen  $g$ , die die Abweichungen von der mittleren Dielektrizitätskonstante in den betreffenden Volumelementen ausdrücken. Wir schreiben also

$$(6) \quad I(\theta) = \text{const.} \sum_k \sum_j g_{kj} g_{kj}^* \frac{\sin hsr_{kj}}{hsr_{kj}}$$

In Abwesenheit irgendwelcher Modellvorstellungen bezüglich der Struktur ist diese Gleichung wenig geeignet, um von den Meßwerten  $I(\theta)$  auf die einzelnen Terme, die die Struktur beschreiben, zurückzuschließen. Daher soll Gl. (6) zunächst in eine handlichere Form umgewandelt werden; dazu denkt man sich die Summierung nach einem bestimmten Schema ausgeführt. Dieses Schema ist (in zwei Dimensionen) durch Abb. 2a, das einen Ausschnitt aus dem

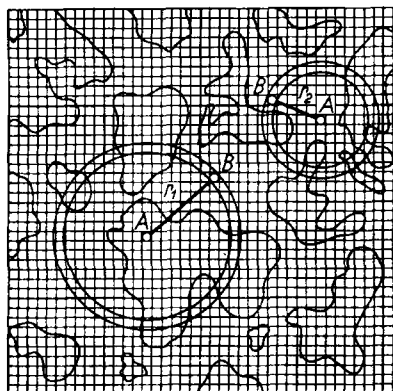


Abb. 2a. Schematische Darstellung des Summierungsvorganges in zwei Dimensionen durch alle erdenklichen Kombinationen von zwei Raumelementen mit Abstand  $r_n$  (Ausschnitt). Die Stäbchen AB markieren durch ihre Endpunkte die jeweiligen Produkte  $g_A g_B$ . Die Zonen sind durch Konturlinien angedeutet. Ein Kästchen ist als ein „Raum“element aufzufassen

Abb. 2a. Schematische Darstellung des Summierungsvorganges in zwei Dimensionen durch alle erdenklichen Kombinationen von zwei Raumelementen mit Abstand  $r_n$  (Ausschnitt). Die Stäbchen AB markieren durch ihre Endpunkte die jeweiligen Produkte  $g_A g_B$ . Die Zonen sind durch Konturlinien angedeutet. Ein Kästchen ist als ein „Raum“element aufzufassen

Streuvolumen darstellt, erläutert. Die kleinen Kästchen sollen unsere Volumelemente andeuten. Der „Raum“ in Abb. 2a ist durchsetzt von Zonen, deren  $g$  von Kästchen zu Kästchen verschieden sein mag, wie dies ein beliebiger Querschnitt (Abb. 2b) schematisch andeuten soll (die entsprechenden Werte für  $g$  könnten in Abb. 2a durch Höhenschichtlinien markiert werden). Jetzt greifen

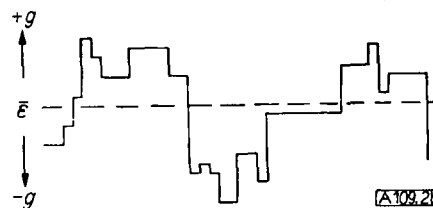


Abb. 2b. Profil einer regellosen Struktur (Ausschnitt). Schematische Darstellung der lokalen Schwankungen  $g$  der Dielektrizitätskonstante;  $\bar{e}$  = makroskopischer (= mittlerer) Wert der Dielektrizitätskonstante

wir ein beliebiges Kästchen heraus und denken uns darin ein Ende A eines Stäbchens von bestimmter Länge  $r_n$  fixiert. Das andere Ende B soll den angedeuteten Kreisring durchwandern. Jeder Position entspricht ein Produkt  $g_A g_B$ . Der ganze Vorgang sei mit A in jedem der  $N$  Raumelemente wiederholt. Die Summe aller Produkte  $g_A g_B$  (mit Abstand  $r_n$ ) ist natürlich gegeben durch den Mittelwert der Produkte multipliziert mit der Gesamtzahl der Produkte  $Z_n$ , also durch  $(\overline{g_A g_B})_n Z_n$ . Schließlich sei die gesamte Operation mit Stäbchen von allen beliebigen Längen wiederholt. Man kann also an Stelle von Gl. (6) schreiben

$$I(\theta) = \text{const.} \sum_n (\overline{g_A g_B})_n Z_n \frac{\sin hsr_n}{hsr_n}$$

Zu bestimmen ist noch  $Z_n$ . Dieses ist gleich  $N \cdot z_n$ , wobei  $z_n$  die Zahl der in einem bestimmten Kreisring von Radius  $r_n$  liegenden Raumelemente (Kästchen) bedeutet. (Die Schwierigkeit, daß der Kreisring die Kästchen in Bild 2a durchschneidet, ist nur bedingt durch die endliche Größe der „Raumelemente“). In zwei Dimensionen ist  $z_n$  natürlich proportional dem Kreisumfang  $2r_n \pi$ . Der angedeutete Summierungsvorgang in drei Dimensionen ist vollkommen analog, lediglich ist  $z_n$  nun proportional der Kugeloberfläche  $4r_n^2 \pi$ . Schließlich stellen wir uns vor, daß die Volumelemente verschwindend klein werden und  $r_n$  in eine kontinuierliche Variable übergeht. Die Summierung ist dann durch eine Integration zu ersetzen:

$$(8) \quad I(\theta) = \text{const.} \int_0^\infty (\overline{g_A g_B}) 4r^2 \pi \frac{\sin hsr}{hsr} dr$$

Das mittlere Produkt  $(\overline{g_A g_B})$  ist ebenfalls eine Funktion von  $r$ . Man definiert eine Funktion

$$C(r) = \frac{(\overline{g_A g_B})}{\bar{g}^2}$$

wobei  $\bar{g}^2$  das mittlere Quadrat aller Schwankungen (der Dielektrizitätskonstante) darstellt, eine Größe, die zur Normalisierung der Funktion  $(\overline{g_A g_B})$  dient. Die Funktion  $C(r)$  wird als Korrelationsfunktion, charakteristische Funktion oder Charakteristik<sup>9)</sup> bezeichnet. Ihr Verlauf beschreibt die Struktur der streuenden Substanz. Da  $C(r)$  sich mit wachsendem  $r$  rasch dem Wert Null nähert, kann man anstelle des Halbmessers des Streuvolumens als obere Integrationsgrenze  $\infty$  setzen.

Die vollständigen Ausdrücke für die Streuintensität lauten für Licht

$$I(\theta) = I_0 \frac{V \pi^2}{R^3 \lambda^4} \bar{g}^2 \int_0^\infty C(r) \frac{\sin hsr}{hsr} 4r^2 \pi dr$$

$I_0$  = Intensität des Primärlichts,  $R$  = Abstand des Detektors von der streuenden Substanz,  $V$  = Streuvolumen,  $\bar{g}^2 = \frac{(\Delta \epsilon)^2}{\bar{\epsilon}^2}$  = mittleres Quadrat der relativen Schwankungen der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ ,  $\lambda$  = Wellenlänge des Lichts im Medium

für Röntgenstrahlen

$$I(\theta) = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{R^3} \bar{g}^2 \int_0^\infty C(r) \frac{\sin hsr}{hsr} 4r^2 \pi dr$$

$e$  = Ladung,  $m$  = Masse des Elektrons,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit  $\bar{g}^2$  = mittleres Quadrat der Elektronendichteschwankungen

Benutzt man unpolarisiertes Licht, so ist die rechte Seite der Gleichungen noch mit dem Faktor  $(1 + \cos^2 \theta)/2$  zu

<sup>9)</sup> G. Porod, Kolloid-Z. 124, 83 [1951].

multiplizieren. Ferner ist gegebenenfalls für die Änderung von  $V$  mit dem Streuwinkel zu korrigieren. Von diesen Korrekturfaktoren abgesehen bedingt nur das Strukturintegral die Winkelabhängigkeit von  $I(\theta)$ . Dieses Integral soll hinfort mit  $G(\theta)$  bezeichnet werden. Da  $I(\theta)$  nach Korrektur für Polarisation und Streuvolumen der Größe  $G(\theta)$  proportional ist, kann man, wenn es sich nicht um Messungen der absoluten Intensität handelt, die Einheiten für  $I(\theta)$  so wählen, daß  $I(\theta)$  numerisch gleich  $G(\theta)$  ist.

### Die Korrelationsfunktion

Es soll zunächst gezeigt werden, wie man allgemein  $C(r)$  aus den experimentellen Daten ermitteln kann. Wir schreiben

$$(8a) \quad G(\theta) = 4\pi \int_0^\infty rC(r) \frac{\sin hsr}{hs} dr.$$

Man beginnt<sup>10)</sup>, indem man die korrigierten Meßresultate, also  $G(\theta)$ , mit  $s/\lambda$  multipliziert und die neue Funktion  $\frac{s}{\lambda} G(\frac{s}{\lambda})$  gegen  $s/\lambda$  aufträgt (diese Schreibweise an Stelle von  $G(\theta)$  soll lediglich andeuten, daß nun  $s/\lambda$  die Variable ist). Folglich gilt, da ja  $h = \frac{2\pi}{\lambda}$ :

$$\frac{s}{\lambda} G\left(\frac{s}{\lambda}\right) = \frac{4\pi s}{\lambda} \int_0^\infty rC(r) \frac{\sin hsr}{hs} dr = 2 \int_0^\infty rC(r) \sin \frac{2\pi sr}{\lambda} dr.$$

Mit Hilfe einer wohlbekannten Operation, der *Fourier-Inversion*, erhält man

$$(8b) \quad rC(r) = 2 \int_0^\infty \frac{s}{\lambda} G\left(\frac{s}{\lambda}\right) \sin \frac{2\pi rs}{\lambda} d\left(\frac{s}{\lambda}\right)$$

womit die aus dem Experiment bekannte Funktion  $\frac{s}{\lambda} G(\frac{s}{\lambda})$  unter das Integralzeichen gebracht wurde. Als nächstes wählt man einen beliebigen Wert für  $r$  (z. B.  $\lambda/2$ ) und multipliziert  $\frac{s}{\lambda} G(\frac{s}{\lambda})$  mit dem entsprechenden Wert von  $\sin \frac{2\pi rs}{\lambda}$ , wodurch eine neue Funktion von  $s/\lambda$  entsteht. Die Integration kann dann ausgeführt werden, indem man die Fläche unter dieser neuen Kurve bestimmt (z. B. durch Ausmessen). Diese Fläche ist nach Gl. (8b) gleich  $\frac{r}{2} C(r)$ . Man wiederholt den gleichen Vorgang mit anderen beliebigen Werten von  $r$ , und erhält so, nach Division durch die entsprechenden  $r$ , eine punktweise Darstellung der Korrelationsfunktion. Die Einheiten sind so zu wählen, daß  $C(r) = 1$ , wenn  $r = 0$ . Es erscheint als eine grundsätzliche Schwierigkeit, daß die Integration bis zur oberen Grenze  $\infty$  auszuführen ist, die experimentellen Daten aber nur über einen beschränkten Winkelbereich vorliegen ( $0 < s < 2$ ). Vielfach jedoch geht  $G(s/\lambda)$  rasch genug gegen Null, so daß der Flächenabschnitt, der höheren Werten von  $s$  entspricht, vernachlässigt werden kann.

Eine weitere Methode besteht in einer Annäherung des Strukturintegrals durch eine Reihenentwicklung von  $\frac{\sin hsr}{hsr}$  nach  $s$  und einer formalen gliedweisen Integration, wobei Gl. (9) resultiert.

$$(9) \quad G(\theta) = \text{const.} \left[ 1 - \frac{h^2}{3!} \bar{r}_0^2 s^2 + \frac{h^4}{5!} \bar{r}_0^4 s^4 - \dots \right]$$

$$\text{worin } \bar{r}_0^2 = \frac{\int r^2 C(r) 4\pi r^2 \pi dr}{\int C(r) 4\pi r^2 \pi dr}, \quad \bar{r}_0^4 = \frac{\int r^4 C(r) 4\pi r^2 \pi dr}{\int C(r) 4\pi r^2 \pi dr}.$$

Die auf diese Art definierten Parameter  $\bar{r}_0^2$ ,  $\bar{r}_0^4$  usw. stellen charakteristische Mittelwerte für die Abmessungen der strukturellen Regionen dar, die wir als Zonen bezeichnet haben. Diese Parameter sind z. B. zum Vergleich von Sub-

stanzen geeignet. So bedeutet ein großes  $\bar{r}_0^2$  große mittlere Dimensionen der Zonen. Sind ferner z. B. die  $\bar{r}_0^2$  zweier Substanzen gleich groß, die  $\bar{r}_0^4$  jedoch verschieden, so ist durch ein größeres  $\bar{r}_0^4$  eine extremere Verteilung, d. h. ein Überwiegen der großen und kleinen Zonen auf Kosten der mittelgroßen, angedeutet. Als eine — zwar nicht exakte — Analogie könnte man hier die „Beschreibung“ einer Zahlengruppe durch das arithmetische Mittel, das Mittel der Quadrate usw. anführen. Das experimentell bestimmte  $I(\theta)$  läßt sich immer durch eine Reihe (Gl. 9), bei entsprechender

$$(9) \quad I(\theta) = \alpha - \beta s^2 + \gamma s^4 - \dots + \dots,$$

Wahl der Konstanten  $\alpha, \beta, \gamma$  usw., annähern; die Parameter  $\bar{r}_0^2$  usw. erhält man direkt durch Vergleich der Koeffizienten. Diese Methode ist besonders anzuwenden, wenn  $I(\theta)$  sich nur wenig mit dem Winkel ändert, wie dies in konventionellen Streulichtmessungen an Systemen mit kleinen Zonen (Teilchen) der Fall ist. Zumeist begnügt man sich dann mit der Bestimmung eines einzigen Parameters, nämlich  $\bar{r}_0^2$ .

Eine Korrelationsfunktion, wie sie allgemein mittels *Fourier-Inversion* gefunden wird, kann ebenfalls zum Vergleich zweier Substanzen benutzt werden, indem man willkürlich eine „charakteristische Länge“ definiert, etwa jenes  $r$ , dem  $C(r) = 1/2$  entspricht. Wie noch gezeigt werden soll, bedeutet nämlich ein rasches Absinken von  $C(r)$ , daß eine Substanz mit kleinen strukturellen Dimensionen vorliegt. Da ein monoton abklingen von  $C(r)$  gegen null typisch ist für regellose Strukturen, ist es naheliegend, die Korrelationsfunktion durch eine analytische Funktion, wie etwa  $e^{-r/a}$ , anzunähern. Tatsächlich hat sich diese spezielle Näherungsformel in vielen Fällen als durchaus befriedigend erwiesen. Es konnte überdies gezeigt werden, daß im Falle einer vollkommen regellosen Lochstruktur, die noch näher besprochen werden soll, diese Exponentialfunktion exakt gültig ist<sup>11)</sup>. Nimmt man von vornherein an, daß  $C(r) = e^{-r/a}$ , so kann Gl. (8a) direkt integriert werden; man erhält

$$G(\theta) = \frac{8\pi a^3}{(1 + h^2 a^2 s^2)^2}$$

Trägt man die experimentellen Daten als  $1/\sqrt{G(\theta)}$  gegen  $s^2$  auf, so sollte man eine Gerade erhalten, aus deren Neigung und Achsenabschnitt  $a$  berechnet werden kann, welches wiederum einen charakteristischen Parameter darstellt. Zu dem vorhin definierten  $\bar{r}_0^2$  besteht die Beziehung  $\bar{r}_0^2 = 12a^2$ . Abb. 3 zeigt Kurven, wie sie durch Röntgenkleinwinkelauflagen an Lochstrukturen, nämlich Aluminium-

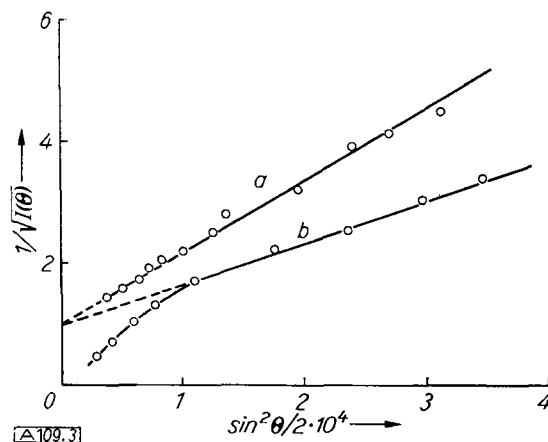


Abb. 3. Röntgenkleinwinkelstreuung von Aluminiumoxyd-Katalysatoren. Reziproke Wurzel der Streuintensität (in reduzierten Einheiten) als Funktion des Beobachtungswinkels. Der Kurve a entspricht die Korrelationsfunktion  $e^{-r/14,2}$ ; im Falle von Kurve b ist die einfache exponentielle Annäherung unzureichend, da große Zonen in der Struktur überwiegen.

<sup>10)</sup> Vgl. P. Debye u. A. M. Bueche, J. appl. Physics 20, 518 [1949].

oxyd-Katalysatoren, erhalten wurden<sup>11, 12</sup>). Eine der Kurven zeigt eine Abweichung von der erwarteten Linearität, welche auf Grund ihres negativen Vorzeichens andeutet, daß die Lochstruktur nicht ideal regellos ist, sondern einen überwiegenden Anteil an großen Zonen aufweist.

Um in einfacher Weise den Zusammenhang zwischen Intensitätskurven und den entsprechenden Korrelationsfunktionen zu illustrieren, ist in Abb. 4a der Verlauf zweier exponentieller Korrelationskurven für  $a = \lambda/2,5$  bzw.  $a = \lambda/25$  aufgetragen. Abb. 4b

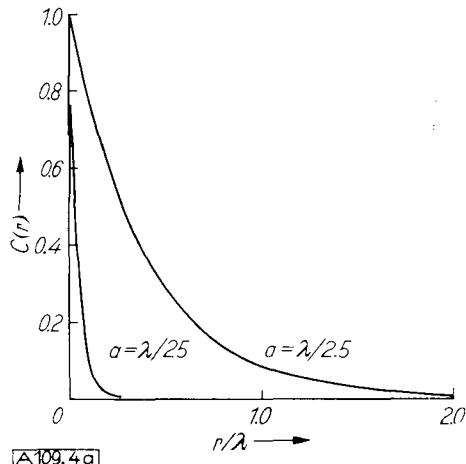


Abb. 4a. Verlauf der Korrelationsfunktion  $e^{-r/a}$  für  $a = \lambda/25$  bzw.  $a = \lambda/2,5$

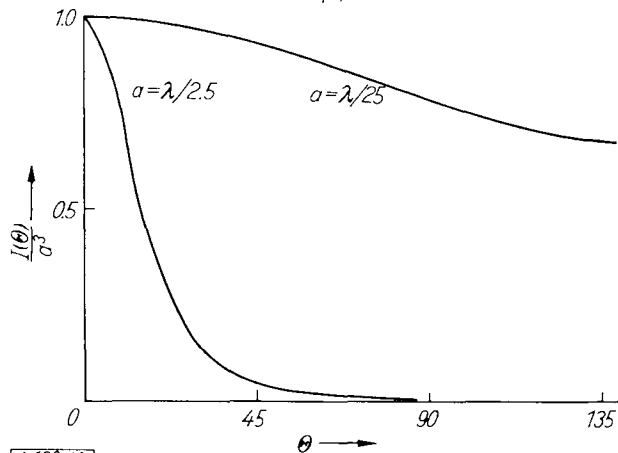


Abb. 4b. Reduzierte Streuintensitäten, die den Korrelationsfunktionen in Abb. 4a entsprechen, als Funktion des Streuwinkels (konventionelle Streulichtmethode)

zeigt die entsprechenden Streuintensitäten. Wie ersichtlich, ist die Winkelabhängigkeit stark durch die Konstante  $a$  und somit durch die mittlere Zonengröße bestimmt (diese Kurven beziehen sich auf konventionelle Streulichtmessungen, die sich über einen großen Winkelbereich erstrecken). Durch die sogenannte Dissymmetrie der Streuintensität läßt sich ein Maß für die Winkelabhängigkeit von  $G(\theta)$  angeben. Wir wollen diese Dissymmetrie definieren als  $z = I_{45}/I_{135}$ , ein Intensitätsverhältnis, für das wir die Werte 1,37 und 23,1 für die beiden Kurven der Abb. 4b finden. Die Dissymmetrie zeigt uns also an, inwieweit die Struktur einen Einfluß auf den Verlauf der Streulichtkurven hat. Ist sie gleich 1,0, so bedeutet dies, daß die Wellenlänge des Lichts zu groß ist, um die Gestalt der Zonen „abzutasten“. Bei einer Wellenlänge von  $\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$  und einer Brechzahl der untersuchten Substanz von 1,50 finden wir, daß eine Dissymmetrie von 1,37 einer charakteristischen Konstante  $a = \lambda/25 = 4358/(1,50 \cdot 25) = 116 \text{ \AA}$ , bzw.  $\sqrt{r_0^2} = \pi \sqrt{12} = 400 \text{ \AA}$ , entspricht. Zonen von diesen mittleren Dimensionen sind demnach hinreichend groß für Untersuchungen mit blauem Licht.

An dieser Stelle sollen noch einige Bemerkungen bezüglich der Korrelationsfunktion angeführt werden. Eine sinnvolle Interpretation einer aus Streulichtresultaten ermittelten Korrelationsfunktion erfordert eine Kenntnis der che-

mischen Beschaffenheit und eine gewisse Vorstellung von der Natur der Inhomogenitäten. Als besonders nützlich erweist sich die Auswertung von  $C(r)$  beim Vergleich chemisch gleichwertiger Substanzen. Die Korrelationsfunktion stellt ja, wie dies aus ihrer Ableitung hervorgeht, eine Mittelwertfunktion dar und ist daher nicht notwendigerweise eindeutig. Als besonderes Beispiel zur Illustration dieser Mehrdeutigkeit sei an das *Babinetsche* Prinzip erinnert, wonach Komplementärstrukturen die gleichen Streukurven und folglich auch die gleichen Korrelationsfunktionen liefern.

Schließlich ist auch zu erwähnen, daß die Korrelationskurve unter Umständen Buckel und Maxima aufweist, die darauf hindeuten, daß gewisse Abstände, die diesen Buckeln oder Maxima entsprechen, im Aufbau der Substanz besonders häufig vorkommen. Korrelationsfunktionen dieser Art wurden z. B. bei festen Lösungen in der Nähe des kritischen Punktes gefunden<sup>13</sup>). Auch die Abstandsfunktion (*radial distribution function*), etwa in flüssigem Quecksilber<sup>14</sup>), die auch als eine Korrelationsfunktion aufgefaßt werden kann, zeigt eine Reihe abklingender Maxima, die auf die Nahordnung der Quecksilberatome zurückzuführen sind.

Tabelle 1 zeigt einige numerische Resultate, die bei Untersuchungen inhomogener Festkörper mit konventionellen Streulichtmethoden bzw. durch Röntgenkleinwinkelstreuung erhalten wurden.

Substanz	untersucht mit	$\sqrt{r_0^2}$ [Å]*	a [Å]**	Bemerkungen
Poröses Vycor-Glas	Röntgenstrahlen (1,54 Å)	60,6	17,5	Streuung durch Pore verursacht <sup>15</sup> )
Poröses Pyrex-Glas	Röntgenstrahlen (1,54 Å)	222	64	Streuung durch Spannungen verursacht <sup>15</sup> ) +)
Plexiglas („Lucite“)	Licht (4358 Å)	9700	2800	<sup>10)</sup>
Optisches Glas	Licht (4358 Å)	296		<sup>10)</sup>
Optisches Glas	Licht (4358 Å)	269		<sup>10)</sup>
Aluminiumoxyd-Katalysator	Röntgenstrahlen (1,54 Å)	97	28,1	<sup>11)</sup>

Tabelle 1. Streustrahluntersuchungen an verschiedenen Festkörpern

\* ) Vgl. Text. — \*\* ) Parameter in  $C(r) = e^{-r/a}$ .

+ ) Das untersuchte poröse Pyrex-Glas stammt aus gesinterten Filterplatten mit Poren  $> 1000 \text{ \AA}$ , die auf Grund ihrer Größe zu der gemessenen Streuung nicht beitragen.

### Lochstruktur und spezifische Oberfläche

Von besonderem theoretischem und praktischem Interesse ist die „innere“ Oberfläche eines porösen Festkörpers, die z. B. in der heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle spielt. Diese innere Oberfläche kann in manchen dehydratisierten Gelen bis zu mehreren hundert  $\text{m}^2/\text{g}$  betragen. Die klassische Methode zur Bestimmung der von außen zugänglichen Oberflächen beruht auf der Messung adsorbierter Gase. Das Problem kann aber auch in einer völlig anderen Weise in Angriff genommen werden, nämlich mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung<sup>5, 7, 16</sup>). Es sei bemerkt, daß eine reziproke spezifische Oberfläche von  $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  einer Länge von  $100 \text{ \AA}$  entspricht, was man als die Größenordnung der Porendurchmesser auffassen kann — eine Zonengröße, die sich gut für Röntgenstreuungen unter kleinen Winkeln eignet.

<sup>11)</sup> P. Debye, H. R. Anderson jr. u. H. Brumberger, J. appl. Physics 28, 679 [1957].

<sup>12)</sup> P. Debye u. H. R. Anderson jr., Summary Report to Standard Oil Development Company [1953].

<sup>13)</sup> A. Münster u. K. Sagel, Molecular Physics 1, 23 [1958].

<sup>14)</sup> P. Debye u. H. Menke, Physik. Z. 37, 797 [1930].

<sup>15)</sup> H. Brumberger u. P. Debye, J. physic. Chem. 61, 1623 [1957].

<sup>16)</sup> Vgl. P. Debye, Z. Physik 156, 256 [1959].

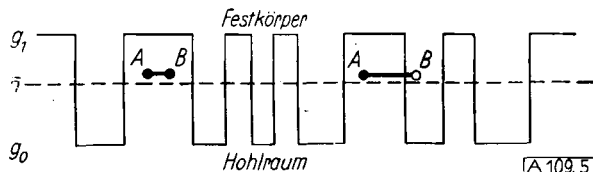


Abb. 5. Elektronendichteprofil einer echten Lochstruktur (Ausschnitt). Man beachte die konstanten Abweichungen  $g_1$  bzw.  $g_0$  von der mittleren Elektronendichte  $\bar{n}$ . Die Wahrscheinlichkeit  $w_{10}$ , daß ein Ende eines Stäbchens AB im Hohlraum, das andere im Festkörper sitzt, nimmt mit der Länge  $r$  des Stäbchens zu.  $w_{10}$  ist gleich null, wenn  $r = 0$ , und nähert sich asymptotisch dem Wert für  $P$ , der Porosität, wenn  $r$  sehr groß wird.

Wir nehmen an, daß wir es mit einer echten Lochstruktur zu tun haben, in der das Festkörperskelett eine konstante Elektronendichte aufweist. Abb. 5 zeigt das Profil einer solchen Struktur. Vom Standpunkt der Streustrahluntersuchung ist es unwesentlich, ob der Hohlraum mit Luft oder einem anderen homogenen Stoff ausgefüllt ist, vorausgesetzt, daß die Elektronendichte von der des Skeletts verschieden ist. Die lokalen Abweichungen der Elektronendichte  $g_1$  (Festkörper) bzw.  $g_0$  (Hohlraum) von der mittleren Elektronendichte  $\bar{n}$  sind in der echten Lochstruktur konstant. Wieder könnte man sich vorstellen, daß ein Stäbchen AB der Länge  $r$  durch alle erdenklichen Positionen in der Substanz die jeweiligen Produkte  $g_A g_B$  markiert, aus denen schließlich der Mittelwert  $(\overline{g_A g_B})$  folgt. Zu diesem Mittelwert kann man aber auch gelangen, indem man nach den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten,  $w_{ij}$ , der Produkte  $g_1 g_1, g_1 g_0, g_0 g_1, g_0 g_0$  fragt (Index 1 = Ende des Stäbchens im Festkörper, 0 = im Hohlraum). Die Wahrscheinlichkeiten  $w_{ij}$  sind natürlich Funktionen der Stäbchenlänge  $r$ .

Sind die entsprechenden Elektronendichten  $n_1$  und  $n_0$  ( $= 0$ ), so folgt

$$\bar{n} = n_0 P + n_1 (1-P) = n_1 (1-P),$$

wobei  $P$  die Porosität (Hohlraumvolumen/Gesamtvolumen) bedeutet. Demnach ist

$$g_1 = n_1 - n_1 (1-P) = n_1 P, g_0 = -n_1 (1-P).$$

Das mittlere Schwankungsprodukt

$$(\overline{g_A g_B}) = P w_{00} g_0^2 + (1-P) w_{11} g_1^2 + P w_{01} g_0 g_1 + (1-P) w_{10} g_1 g_0 = n_1^2 P(1-P) [(w_{00}-w_{10})(1-P) + (w_{11}-w_{01})P]$$

und das mittlere Schwankungsquadrat

$$\overline{g^2} = P g_0^2 + (1-P) g_1^2 = n_1^2 P(1-P)$$

ergeben die Korrelationsfunktion  $C(r)$ , ausgedrückt durch die Wahrscheinlichkeiten:

$$(10) \quad C(r) = \frac{(\overline{g_A g_B})}{\overline{g^2}} = (w_{00}-w_{10})(1-P) + (w_{11}-w_{01})P$$

Zwischen den Wahrscheinlichkeiten bestehen überdies die Beziehungen

$$w_{00} + w_{01} = 1, w_{11} + w_{10} = 1, P w_{01} = (1-P) w_{10}$$

so daß  $w_{00}, w_{11}$  und  $w_{01}$  aus Gleichung 10 eliminiert werden können:

$$(10a) \quad C(r) = 1 - w_{10}/P$$

Mit Hilfe von Gl. (10a) soll  $C(r)$  etwas anschaulicher gemacht werden: Wenn ein Ende des Stäbchens der Länge  $r$  im Festkörper sitzt, so gibt, wie wir bereits festgestellt haben,  $w_{10}$  die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß das andere Ende in einen Hohlraum hineinreicht. Je größer also  $w_{10}$  ist, desto kleiner wird der entsprechende Wert von  $C(r)$ . Wie aus Abb. 5 leicht zu ersehen ist, wird  $w_{10}$  klein sein, solange  $r$  klein ist im Vergleich zum (mittleren) Durchmesser der Festkörperzone; daher wird nach Gl. (10a)  $C(r)$  nur wenig kleiner als 1 sein. Mit zunehmender Länge von  $r$  nimmt  $w_{10}$  zu, und zwar um so langsamer, je größer der mittlere Durchmesser der Festkörperzone ist, so daß also eine langsame Abnahme von  $C(r)$  große Zonen andeutet, sofern  $P$  in allen Fällen gleich bleibt. Hat man es mit großen Festkörperzonen, jedoch mit kleinen Hohlräumen zu tun, so wird definitionsgemäß  $P$  klein sein, was nun wie-

derum ein rascheres Abklingen von  $C(r)$  zur Folge hat. Tatsächlich hängt also das Abklingen der Korrelationsfunktion von der (mittleren) Größe aller Zonen ab. Ein vollkommen analoges Argument gilt, wenn man anstatt vom Festkörper vom Hohlraum ausgeht.

Es soll nun gezeigt werden, wie die spezifische Oberfläche  $\sigma$  aus  $C(r)$  bestimmt werden kann. Mit Hilfe ziemlich einfacher geometrischer Überlegungen findet man<sup>11)</sup>, daß  $W_u$ , die Gesamtwahrscheinlichkeit für „Ungleichendigkeit“ des Stäbchens AB, in einer Beziehung zu  $\sigma$  steht. Um nämlich ungleichendig zu sein, muß das Stäbchen die Oberfläche der Zonen durchstoßen (einmaliger Durchstoß, wenn  $r$  verschwindend klein wird), und die Wahrscheinlichkeit eines Durchstoßes wird natürlich mit  $\sigma$  und  $r$  zunehmen. Der exakte Ausdruck für  $r \rightarrow 0$ , lautet  $W_u = \frac{\sigma r}{2}$ . Andererseits folgt aus Gl. (10) für ein beliebiges  $r$

$$W_u = P w_{01} + (1-P) w_{10} = 2P(1-P) [1-C(r)].$$

Für verschwindend kleines  $r$  kann dieser Ausdruck geschrieben werden als  $W_u = -2P(1-P) r C'(0)$ , wobei  $C'(0)$  die Tangente an  $C(r)$  bei  $r \rightarrow 0$  bedeutet. Durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für  $W_u$  erhält man

$$(11) \quad \sigma = -4P(1-P) C'(0).$$

Wenn  $C(r) = e^{-r/a}$ , wie im Falle vollkommen regelloser Struktur, so kann  $\sigma = 4P(1-P)/a$  direkt aus den gemessenen Intensitäten bestimmt werden. Die Porosität, die in Gl. (11) eingeht, läßt sich z. B. aus der Gesamtdichte und der Festkörperdichte der Substanz berechnen.

Es ist zu erwarten, daß man mittels der Röntgenkleinwinkelstreuung größere spezifische Oberflächen findet als mit der Gasadsorptionsmethode, da erstere sämtliche Hohlräume und nicht nur die von außen zugänglichen erfaßt<sup>11)</sup>.

## Verdünnte Systeme

Eine besondere Bedeutung kommt den Streulichtuntersuchungen an verdünnten, regellosen Systemen zu. Zum Unterschied von den dichtgepackten Systemen ist es hier möglich, direktere Aussagen über Gestalt und Größe von Teilchen zu machen, da bei großem mittlerem Abstand im wesentlichen nur die Teilchen allein die Streulichtintensität bestimmen. Bei genügend großem Abstand kann nämlich die Interferenz von Streuwellen, die von verschiedenen Teilchen ausgehen, vernachlässigt werden; das Streulicht nimmt also von den „Zonen“ zwischen den Teilchen keine Notiz, vorausgesetzt daß diese Zonen, also das Medium oder Lösungsmittel, in das die Teilchen eingebettet sind, selbst homogen sind. In der zuvor gebrauchten Ausdrucksweise sind die Teilchen gleichfalls als „Zonen“ zu bezeichnen, deren Dielektrizitätskonstante freilich auch hier von der des umgebenden Mediums verschieden sein muß. Unter diesen Voraussetzungen wird also das gemessene  $I(\theta)$  die Summe der einzelnen Beiträge aller Teilchen darstellen. Die Streuintensität eines verdünnten Systems identischer Teilchen — man denke etwa an eine verdünnte Lösung eines Proteins — ist demzufolge gleich  $N \cdot i(\theta)$ , wobei  $i(\theta)$  die Streuintensität eines einzigen Teilchens und  $N$  die Zahl der Teilchen im Streuvolumen bedeuten. Da Proportionalitätskonstanten, also auch  $N$ , bei der Strukturbestimmung keine Rolle spielen, besteht die Aufgabe lediglich darin, daß Strukturintegral (Gl. 8a) für ein einzelnes Teilchen zu bestimmen.

Betrachten wir etwa ein System identischer Kugeln<sup>17)</sup>. Die Korrelationsfunktion einer homogenen Kugel vom Radius  $R$  lautet

$$C(r) = 1 - \frac{3}{4} \left( \frac{r}{R} \right) + \frac{1}{16} \left( \frac{r}{R} \right)^3 \quad \text{für } 0 \leq r \leq 2R$$

<sup>17)</sup> Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 90, 219 [1914]; G. Oster, Chem. Reviews 43, 337 [1948].

Für  $r > 2R$  ist sie gleich Null. Setzt man diesen Ausdruck in Gl. (8a) ein und integriert, so erhält man

$$(12) \quad G(\theta) = \frac{4R^3\pi}{3} \left[ 3 \frac{\sin hR - hR \cos hR}{(hR)^3} \right]^2$$

Durch Vergleichen gemessener Intensitäten mit den aus Gl. (12) berechneten kann entschieden werden, ob tatsächlich ein System identischer Kugeln vorliegt und wie groß deren Radius ist.

Der Begriff der Korrelationsfunktion ist allerdings für die Ableitung derartiger Streuformeln nicht wesentlich. Meist ist es bedeutend einfacher, von den Amplituden- oder Intensitätsformeln auszugehen (Gl. 3 bzw. 6). Die Ableitungen von Ausdrücken, die Gl. (12) entsprechen, für regellos orientierte Zylinder<sup>18)</sup>, Stäbchen mit verschwindend kleinem Durchmesser<sup>19)</sup>, dünne Scheiben<sup>20)</sup> und Rotationsellipsoide<sup>20, 21)</sup> sind in der Literatur zu finden. Anstelle von  $G(\theta)$  wird gewöhnlich die Funktion  $P(\theta) = G(\theta)/V$  angegeben, die man als Formfaktor (particle scattering factor) bezeichnet ( $V$  ist hier das Volumen des Teilchens).

Ein weiteres wichtiges Molekülmodell ist das statistische Fadenknäuel, das in der Theorie der Hochpolymeren eine bedeutende Rolle spielt. Dieses Modell ist bemerkenswert, da man die Änderung der Molekülgestalt infolge der Wärmebewegung berücksichtigen muß. Dies geschieht, indem man mit Hilfe statistischer Methoden eine „mittlere“ Konfiguration errechnet. Der Formfaktor für das statistische Fadenknäuel lautet<sup>22, 23)</sup>

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2} [e^{-x} - (1-x)]; \quad x = \frac{h^2 s^2 \bar{D}^2}{6}$$

$\bar{D}^2$  bezeichnet das mittlere zeitliche Abstandsquadrat der Fadenenden im Knäuel. Abb. 6 zeigt den Verlauf von  $P(\theta)$  für verschiedene Teilchenmodelle.

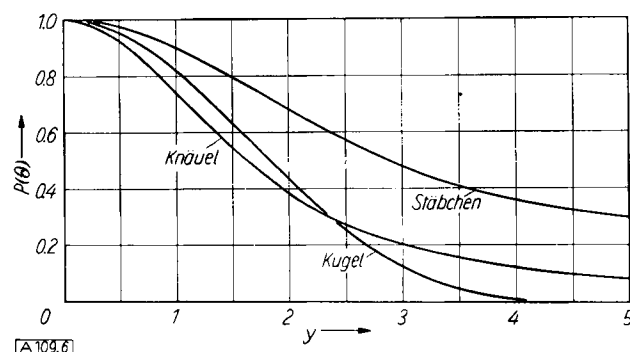


Abb. 6. Streufaktoren dreier Molekülmodelle.

1. Kugel mit Radius  $R$ :

$$P(\theta) = \left[ \frac{3}{y^3} (\sin y - y \cos y) \right]^2, \quad y = \frac{4\pi}{\lambda} R \sin \theta/2$$

2. Stäbchen der Länge  $L$  und verschwindend kleinem Durchmesser:

$$P(\theta) = \frac{1}{y} \int_0^y \frac{\sin u}{u} du - \left( \frac{\sin y}{y} \right)^2, \quad y = \frac{2\pi}{\lambda} L \sin \theta/2$$

3. Monodisperse Fadenknäuel mit  $D$  als Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Fadenendenabstände

$$P(\theta) = \frac{2}{y^4} [e^{-y^2} - (1-y^2)], \quad y^2 = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{D}{\sqrt{6}} \sin \theta/2$$

$\theta$  bezeichnet den Streuwinkel

Wenn ein System ungleicher Teilchen vorliegt, so stellt das gemessene  $I(\theta)$  einen Mittelwert der Beiträge aller Teilchen dar. Sind letztere alle von gleicher Gestalt, jedoch von verschiedener Größe, so ist es unter bestimmten zusätzlichen Bedingungen möglich, mit Hilfe der Streustrah-

lung eine Aussage über die Größenverteilung zu machen<sup>24, 25)</sup>.

Anstatt  $G(\theta)$  oder  $P(\theta)$  für das jeweilige Teilchenmodell abzuleiten, benutzt man auch häufig für verdünnte Systeme die durch Gl. (9) angedeutete progressive Näherungsmethode<sup>10)</sup>. Gemäß Gl. (9a) findet man die charakteristischen Parameter als

$$\bar{r}_0^2 = \frac{6\beta}{\alpha h^2}, \quad \bar{r}_0^4 = \frac{120\gamma}{\alpha h^4}, \text{ usw.}$$

In einem verdünnten System identischer Teilchen läßt sich eine Beziehung zwischen den Achsen des Teilchenmodells und diesen charakteristischen Parametern herstellen. So gilt z. B. für eine Kugel  $\bar{r}_0^2 = (6/5)R^2$ , für einen geraden Kreiszylinder vom Radius  $R$  und Höhe  $2H$ ,  $\bar{r}_0^2 = R^2 + \frac{2H^2}{3}$ . Für die vollkommene Bestimmung eines zwei- oder mehrachsigen Modells müssen ferner  $\bar{r}_0^4$  usw. herangezogen werden.

Häufig findet man anstatt  $\bar{r}_0^2$  den verwandten Parameter  $\bar{R}^2 = \bar{r}_0^2/2$  angegeben, den man als „Streumassenradius“ (radius of gyration) bezeichnet. Dieser ist definiert durch  $\bar{R}_0^2 = \frac{\int g(r)r^2 d\tau}{\int g(r) d\tau}$ , wobei  $d\tau$  das Volumelement bedeutet,  $r$  den Abstand vom Streumassenschwerpunkt angibt.  $\bar{R}_0^2$  ist vollkommen analog dem Trägheitsradius in der Mechanik definiert.

Je größer die Konzentration des Systems, desto schwieriger wird es, einen Ausdruck für die Streuintensität auf Grund einer Modellvorstellung abzuleiten, da sich bei abnehmendem Abstand der Teilchen die „Zonen“ des Mediums mehr und mehr bemerkbar machen. Untersuchungen hinsichtlich des Problems dichtgepackter Systeme, aufgebaut auf Modellvorstellungen, sind in der Literatur zu finden<sup>24, 26-28)</sup>.

Zahlreiche experimentelle Arbeiten sind an verdünnten Systemen ausgeführt worden, z. B. die Dimensionsbestimmungen an gelöstem Polystyrol<sup>30)</sup>, oder die Untersuchungen des Tabakmosaikvirus mittels Röntgenkleinwinkelstreuung<sup>31)</sup> und konventioneller Streulichtmethode<sup>32)</sup>.

## Kritische Opaleszenz

Es soll noch kurz eine Methode erwähnt werden, die sich mit dem Verhalten der Materie im Bereich des kritischen Punktes befaßt.

Man betrachte etwa ein Gas kritischer Dichte. Kühlt man es ab, so werden bei Annäherung an die kritische Temperatur die Gasmoleküle mehr und mehr zu Keimbildung neigen, es werden sich also Anhäufungen von Molekülen (clusters) von zunehmender Größe bilden, bis schließlich am kritischen Punkt selbst eine makroskopische, flüssige Phase auftaucht. In diesem Zusammenhang sind Flüssigkeitskeime kolloidaler Dimensionen von Interesse, wie sie sich bei Temperaturen sehr wenig oberhalb der kritischen Temperatur bilden. Bedingt durch ihre Größe streuen diese kolloidalen Keime das Licht sehr stark, und man bezeichnet daher diese Erscheinung allgemein als kritische Opaleszenz. Bei entsprechender Größe der Keime kann selbst mit langwelligem Licht noch eine Winkelabhängigkeit der Intensität beobachtet werden, genau wie bei den vorhin besprochenen Fällen hinreichend ausgedehnter Zo-

<sup>24)</sup> R. Hosemann, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 24, 142 [1951].

<sup>25)</sup> L. C. Roess u. C. G. Shull, *J. appl. Physics* 18, 295 [1947].

<sup>26)</sup> G. Porod, *Kolloid-Z.* 125, 51 [1952].

<sup>27)</sup> G. Porod, *Acta physica austriaca* 3, 66 [1949].

<sup>28)</sup> R. Hosemann, *Kolloid-Z.* 117, 13 [1950].

<sup>29)</sup> G. Fournet, *J. Physique Radium* 12, 592 [1951].

<sup>30)</sup> N. T. Nölley u. P. Debye, *J. Polymer Sci.* 17, 99 [1955].

<sup>31)</sup> O. Kratky u. Mitarbb., *Z. Naturforsch.* 12b, 287 [1957].

<sup>32)</sup> G. Oster, B. H. Zimm u. P. Doty, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 1193 [1947].

<sup>18)</sup> G. Fournet, *Bull. Soc. franc. Mineralog. Cristallogr.* 74, 39 [1951].

<sup>19)</sup> T. Neugebauer, *Ann. Physik* 42, 509 [1943].

<sup>20)</sup> G. Porod, *Acta physica austriaca* 2, 255 [1948].

<sup>21)</sup> A. Guinier, *Ann. Physique* 12, 161 [1939].

<sup>22)</sup> P. Debye, *J. phys. Chem.* 51, 18 [1947].

<sup>23)</sup> Vgl. G. Porod, *J. Polymer Sci.* 10, 157 [1953].

nen. Auf Grund theoretischer Überlegungen ist es nun möglich, die jeweiligen mittleren Dimensionen dieser Keime mit einem Wechselwirkungsparameter der Moleküle in Beziehung zu setzen. Auf die Einzelheiten der Theorie<sup>33,34</sup> soll jedoch hier nicht eingegangen werden. Für die mittlere Dimension dieser kurzlebigen Kondensationskeime,  $L^2$ , findet man in erster Näherung

$$(13) \quad L^2 = \frac{l^2}{(T/T_k) - 1}$$

Gemäß der Definition

$$L^2 = \frac{\int C(r) r^2 4\pi r dr}{\int C(r) 4\pi r^2 dr}$$

ist diese Größe gleich  $\bar{r}_0^2$  in Gl. (9). Das Symbol  $l^2$  bezeichnet das Quadrat des Wechselwirkungsparameters, der im Falle kleiner Moleküle der mittleren Reichweite der molekularen Kräfte entspricht und demnach ein wenig größer oder ungefähr gleich dem Durchmesser der Moleküle ist. Der Parameter  $l^2$  ist durch die potentielle Energie der Moleküle,  $E(r)$ , definiert; für ein Einkomponentensystem (kondensierendes Gas), gilt bei sphärischer Symmetrie des molekularen Kraftfeldes

$$l^2 = \frac{\int E(r) r^2 4\pi r dr}{\int E(r) 4\pi r^2 dr}$$

Es handelt sich also um eine für ein gegebenes System charakteristische Konstante.

Gl. (13) drückt quantitativ aus, wie die mittleren Dimensionen der Keime bei zunehmender Annäherung an  $T_k$  wachsen. Bei genügender Annäherung an  $T_k$  läßt sich  $L^2$  aus der Winkelabhängigkeit des Streulichts ermitteln; die Theorie schafft dann die Beziehung zwischen  $I(\theta)$  und  $l$ , jener charakteristischen Konstante des Systems, die wir bestimmen wollen. Eine Ableitung der Korrelationsfunktion ist auch hier möglich, jedoch nicht von wesentlicher Bedeutung<sup>33</sup>.

Hat man es mit einer binären Mischung von kritischer Zusammensetzung bei Temperaturen knapp oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur zu tun, so entsteht eine analoge Situation<sup>34</sup>. An Stelle der Kondensationskeime, die wir vorhin als Mikrotröpfchen auffassen konnten, bilden sich nun Entmischungszonen von kolloidaler Größe<sup>35</sup>, also Schwankungen in der Zusammensetzung, was im allgemeinen gleichbedeutend ist mit lokalen Schwankungen hinsichtlich der Brechzahl (und Elektronendichte). Auch diese Konzentrationskeime entstehen und zerfallen laufend, bleiben aber im Mittel in einem makroskopischen Bereich bezüglich ihrer Größe und Verteilung konstant.

Die Theorie<sup>33,34</sup>, die zur Beschreibung der kritischen Opaleszenz entwickelt wurde, beinhaltet eine Reihe vereinfachender Annahmen bezüglich des flüssigen als auch des gasförmigen Aggregatzustandes. In abgekürzter Form lautet die Gleichung für die Intensität des Streulichts kondensierender Gase als auch binärer Mischungen in der Nähe des kritischen Punktes

$$(14) \quad I(\theta) = \text{const.} \cdot \frac{1}{\frac{T}{T_k} - 1 + \frac{8\pi^2}{3} \frac{l^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta/2}$$

$\lambda$  = Wellenlänge des Lichtes im Medium,  $\theta$  = Streuwinkel

Wendet man diese Gleichung auf binäre Gemische an, so ist mit  $l^2$  ein mittlerer Wechselwirkungsparameter beider Komponenten bezeichnet. Bei Annahme eines kugelsymmetrischen Kraftfeldes, im Falle kleiner kompakter Moleküle, kann  $l$  als ein ungefährer, mittlerer Moleküldurchmes-

ser, gemittelt über alle beteiligten Moleküle, interpretiert werden. Die Strukturbestimmung beschränkt sich hier wieder auf die Angabe einer einzigen Dimension.

Bisher liegen nur wenige experimentelle Resultate vor, die zur Prüfung von Gl. (14) geeignet wären. Ältere Messungen von Zimm<sup>36</sup> am System Perfluormethyl-cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff konnten im Sinne dieser Gleichung ausgewertet werden<sup>34</sup>. Das Resultat  $l = 14,8 \text{ \AA}$  stellt einen durchaus vernünftigen Wert dar.

In jüngster Zeit wurde in unserem Laboratorium das System Polystyrol-Cyclohexan studiert<sup>37</sup>. Wir wählten ein hochpolymeres Fadenmolekül als eine Komponente, da ein großer Wert für  $l$  (bedingt durch das hohe Molekulargewicht des Polystyrols) die Winkelabhängigkeit von  $I(\theta)$  gemäß Gl. (14) schon bei einem verhältnismäßig großen Temperaturabstand von  $T_k$  zum Ausdruck bringen sollte. Die experimentellen Resultate bestätigen im wesentlichen die Richtigkeit von Gl. (14). Die durch die Meßdaten gegebene Größe  $l/I(\theta)$ , aufgetragen gegen  $\sin^2 \theta/2$ , ergab Gerade, deren Achsenabschnitte bei  $\sin^2 \theta/2 = 0$  dem Temperaturabstand  $T - T_k$  proportional waren. Das aus Neigung und Achsenabschnitt der Geraden berechnete  $l$  bezeichnet hier, gemäß der Theorie, einen mittleren Wechselwirkungsbereich der einzelnen Segmente der Fadenmoleküle, und nicht den Wechselwirkungsbereich der ganzen Polymerknäuel. Abb. 7 zeigt  $l^2$  als Funktion des Molekulargewichts von Polystyrol.

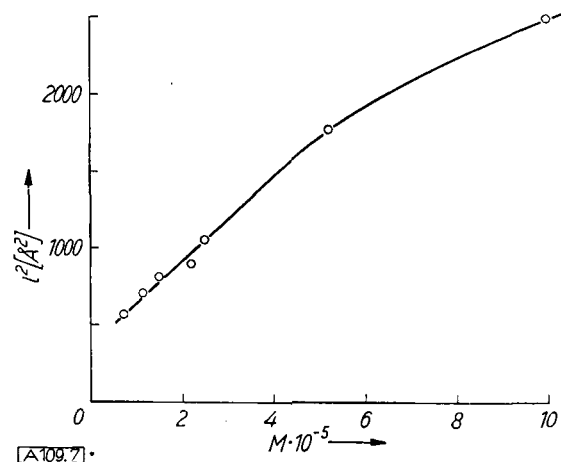


Abb. 7. Kritische Opaleszenz des Systems Polystyrol-Cyclohexan. Der Wechselwirkungsparameter,  $l^2$ , aufgetragen als Funktion des Molekulargewichts von Polystyrol

Die Bedeutung von  $l$  liegt im Falle von hochpolymeren Fadenmolekülen in erster Linie darin, daß durch diese Konstante die Makromoleküle hinsichtlich ihres Verhaltens in Lösungen von kritischer Konzentration charakterisiert werden, ähnlich der Charakterisierung eines einzelnen geknäuelten Fadenmoleküls in verdünnter Lösung durch Angabe des Streumassenradius  $\bar{R}_0^2$ . Der Zusammenhang zwischen  $l^2$  und  $\bar{R}_0^2$  ist nicht direkt gegeben. Es läßt sich also im Rahmen der bestehenden Theorie keine direkte Aussage über die Dimension des Fadenmoleküls auf Grund der Messungen von  $I(\theta)$  im Bereich der kritischen Opaleszenz machen, zum Unterschied von Messungen an Systemen von kompakten Molekülen. Wesentlich ist jedoch, daß die Bestimmung von  $l$  mit konventionellen Lichtstreuungsmethoden im Prinzip durch keine untere Grenze der Molekülgröße beschränkt ist.

Eingegangen am 25. Juli 1960

[A 109]

<sup>33</sup>) P. Debye, in V. D. Frechette: Non-Crystalline Solids, Wiley, New York und London 1960, S. 2.

<sup>34</sup>) P. Debye, J. chem. Physics 37, 680 [1959].

<sup>35</sup>) M. Volmer, Z. physik. Chem. 207, 307 [1957].

<sup>36</sup>) B. H. Zimm, J. phys. Colloid Chem. 54, 1300 [1950].

<sup>37</sup>) P. Debye, H. Coll u. D. Woermann, J. chem. Physics 33, 1746 [1960].