

Eine von parasitärer Streuung und „Längsverschmierung“ freie Röntgen-Kleinwinkelkamera, 2. Mitt.

Von

O. Kratky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Juli 1969)

In der vorhergehenden 1. Mitt.¹ war ein Kollimationssystem für Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen angegeben worden, bei dem keine „Längsverschmierung“ auftritt, das der Forderung nach Freiheit von parasitärer Streuung entspricht und das eine große Lichtstärke aufweist. In dieser Arbeit werden die notwendigen Konstruktionsmerkmale allgemein formuliert, Vorschläge zur Eliminierung der Luftstreuung gebracht und der Auswertungsgang besprochen. An Hand eines Meßbeispiels kann die praktische Verwendbarkeit des Verfahrens demonstriert werden. Es eignet sich zwar kaum für die Erfassung kleinster Winkel, bietet aber für den Auslauf der Kurve sowie die Messung der Streuung von relativ kleinen Teilchen erhebliche Vorteile gegenüber den bekannten Systemen. Als ungefähre praktische Grenze nach der Seite der kleinen Winkel sei der dem *Braggschen* Wert von 300 Å entsprechende Streuwinkel von 0,0051 rad genannt. Andererseits ist das Verfahren auch für die Röntgen-Weitwinkelmessung an amorphen Stoffen geeignet.

A Small Angle X-Ray Camera, free from Parasitic Scattering and Collimation Influence from Primary Beam Length, II.

In the preceding paper¹ a new collimation system for X-Ray Small Angle Investigation has been described; it is free from parasitic scattering of the collimation system, free from smearing out effects as normally caused by the length of the primary beam, and yields to a high primary intensity. In this paper the characteristic features of the construction are sharply defined and suggestions are made for the elimination of air

¹ 1. Mitt.: O. Kratky, Mh. Chem. **100**, 376 (1969).

scattering. An example for a preliminary measurement is given. The method is not suitable for smallest angles, but offers considerable advantages for the tail end of the scattering curve and the investigation of relatively small particles. An approximate limit towards small angles is a scattering angle of 0.005 rad, corresponding to a Bragg's spacing of 300 Å. The method can be used also for high-angle measurements with amorphous substances.

I. Bauprinzip und Art des auftretenden Kollimationseffektes

Die rotationssymmetrische Anordnung ist in Abb. 1 dargestellt, bei starker Überhöhung in vertikaler Richtung. Durch die Lochblenden

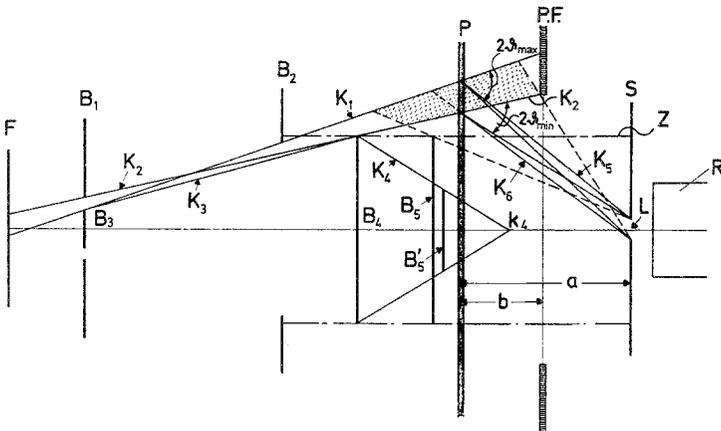


Abb. 1. Kleinwinkelkamera mit einem einen Kegelmantel erfüllenden Primärstrahl. Maßstab in vertikaler Richtung stark überhöht. Zeichenerklärung im Text

B_1 und B_2 und die Scheibenblenden B_3 und B_4 wird aus der vom Fokus F kommenden Strahlung ein von den beiden Kegelmänteln K_1 und K_2 begrenztes Strahlenbündel von ringförmigem Querschnitt ausgeblendet, welches das blättchenförmige Präparat P durchsetzt. Von der vom Präparat ausgehenden Streuung treten durch das Loch L des Schirmes S Strahlen mit Streuwinkeln im Bereich von $(2\vartheta)_{\min}$ bis $(2\vartheta)_{\max}$ und werden in der dahinter angeordneten Registriereinrichtung R vermessen. Durch Verschieben des Schirmes entlang der Rotationsachse der Kamera wird ein Bereich von Streuwinkeln erfaßt, dessen obere Grenze nur knapp unter 90° liegt, während die untere Grenze durch den Öffnungswinkel des Primärstrahlkegels und den Abstand des Schirmes S vom Präparat gegeben ist. Natürlich liegt auch hier ein Kollimationseffekt vor, und

zwar von einer Art, die in der Röntgen-Kleinwinkelforschung als „Breitenverschmierung“ bezeichnet wird*. Solange sie sich in mäßigen Grenzen hält, d. h. $(2\vartheta)_{\max} - (2\vartheta)_{\min} \ll 2\vartheta$, wird man sie überhaupt vernachlässigen dürfen und einfach mit dem Mittelwert des Streuwinkels rechnen; überdies gibt es ein graphisches Verfahren für die Eliminierung der Breitenverschmierung². Die Situation ist jedenfalls ungleich einfacher als bei der „Längsverschmierung“, die bei Verwendung eines Strahlenbündels von strichförmigem Querschnitt auftritt.

Die Variation des gemessenen Streuwinkels durch Verschieben der Registriereinrichtung hat die beschriebene Anordnung mit einer vorlangem von *Beeman* und Mitarbeitern³ vorgeschlagenen gemeinsam.

II. Die Eliminierung von parasitärer Blendenstreuung

Die Primärstrahlung erregt an den getroffenen Blendenteilen Streuungen verschiedener Art, die von der Registrierung fernzuhalten sind. Wir haben vor allem an die von den Kanten von B_2 und B_4 ausgehenden Streuungen zu denken. Wenn wir die Dimensionen und Lagen von B_1 , B_3 und B_4 als gegeben ansehen — sie garantieren einen sich öffnenden Primärstrahlenkegel — und die Registrierung der Streuung entlang der Rotationsachse an beliebig fokusernen Punkten störungsfrei möglich sein soll, so sind zur Eliminierung der von B_4 ausgehenden Streuung die folgenden Forderungen zu erfüllen:

Es ist fokuserner als B_4 eine weitere Scheibenblende B_5 anzubringen, deren Kante sich außerhalb des durch die Kante von B_4 gelegten Zylinders Z , im Grenzfall auf diesem, befindet und die innerhalb des durch die Kanten von B_1 und B_4 gelegten Kegelmantels K_2 liegt.

Wie man leicht erkennt, führt eine zu kleine Dimensionierung von B_5 — zum Beispiel B'_5 — dazu, daß die von B_4 ausgehende Streuung durch den Kegelmantel K_4 begrenzt wird, so daß entlang der Rotationsachse ab der Stelle k_4 bereits Blendenstreuung auftritt. Ist andererseits die Scheibenblende B_5 so groß, daß sie in den Raum außerhalb von K_2 hineinragt, dann wird sie vom Primärstrahl getroffen und es kann schädliche Streuung direkt in das Zählrohr fallen. Zwar könnte jetzt die Blende B_4 keine schädliche Streuung aussenden, aber sie ist für die Strahlenführung unwirksam geworden, weil B_5 nunmehr die Funktion von B_4 übernommen hat.

Die Blende B_5 wird aber nicht vom direkten Strahl getroffen, wenn sich ihre Kante im Raum zwischen Z und K_2 und fokuserner als B_4

* Es sei auf eine zusammenfassende Mitteilung über alle die Kollimationseffekte bei Kleinwinkelaufnahmen betreffenden Probleme verwiesen².

² O. Kratky, G. Porod und Z. Skala, Acta Physica Austr. 13, 76 (1960).

³ A. Guinier und G. Fournet, Small Angle Scattering of X-Rays, Wiley & Sons und Chapman & Hall, 1955, S. 97.

befindet, sie hält aber andererseits die von B_4 ausgehende Streuung von der Rotationsachse fern. Eine aus konstruktiven Gründen besonders zweckmäßige Dimensionierung ist die Wahl der gleichen Größe für B_4 und B_5 , d. h., man legt die Kante von B_5 direkt auf den Zylinder Z . Die Grenze des Bereiches der an B_4 erregten Streuung ist nun der Zylindermantel Z , d. h., innerhalb desselben ist keine von B_4 kommende schädliche Streuung anzutreffen. Natürlich können dann beide Blenden B_4 und B_5 zu einem zylindrischen Bauelement vereinigt werden.

Wir haben nun die Blende B_2 , von der ebenfalls schädliche Blendestreueung ausgeht, genauer festzulegen. Wenn B_1 , B_3 und B_4 gegeben sind, läßt sich für die Blende B_2 zunächst die Forderung aufstellen, daß sich ihre Kante außerhalb des durch die Kanten von B_4 und B_3 gelegten Kegelmantels K_3 befindet, weil das Präparat andernfalls überhaupt nicht vom Primärstrahl getroffen werden könnte. Ferner muß die Kante von B_2 innerhalb des durch die Kanten von B_4 und B_5 gelegten Kegelmantels liegen — der in dem in Abb. 1 dargestellten Spezialfall ein Zylinder ist —, sonst kann B_2 über B_4 und B_5 hinweg eine die Rotationsachse treffende und damit zur Registrierung gelangende Störstreueung aussenden. In der vorhergehenden Mitteilung¹ wurde vorgeschlagen, die Kante von B_2 auf den Kegelmantel K_2 zu legen. Eine andere, wahrscheinlich die beste Lösung ist die Placierung von B_2 ein klein wenig innerhalb des Zylindermantels Z — bei absolut idealer Ausführung wäre es auch zulässig, die Kante von B_2 direkt auf diesen Zylinder zu legen —, weil dann bei gegebener Primärintensität, d. h. bei gegebener Breite des ringförmigen Primärstrahlquerschnittes, B_2 am nächsten an B_4 herangerückt werden kann und damit, wie leicht einzusehen ist, die Intensitätsverteilung im Primärstrahl in radialer Richtung fast symmetrisch wird. Eine Variation der Primärintensität kann dann leicht dadurch vorgenommen werden, daß man B_3 und B_2 gegenläufig verschiebt.

III. Der Primärstrahlfänger und die Eliminierung der Luftstreueung

Als Primärstrahlfänger $P.F.$ wird eine Lochblende verwendet, die zwischen dem Präparat P und dem Schirm S aufzustellen ist (Abb. 1). Die entlang einem Kreisring getroffene Oberfläche des Primärstrahlfängers sendet zwar eine kräftige Sekundärstrahlung aus, diese kann aber nicht direkt durch das Loch L des Schirms gelangen; eine nochmalige — tertiäre — Streueung der Sekundärstreueung braucht wegen ihrer geringen Intensität nicht in Betracht gezogen zu werden.

Wir haben nun zu bedenken, daß von den vom Primärstrahl durchsetzten Lufträumen die in Abb. 1 schraffierten Bereiche eine Sekundärstreueung aussenden, die sehr wohl durch das Loch L in das Zählrohr

führt, wird diese Störung schließlich vollständig eliminiert. Sie ist im allgemeinen im Vergleich mit der Streuung des untersuchten Präparates so schwach, daß durch die Differenzbildung keine nennenswerte Genauigkeitseinbuße eintritt. Natürlich muß man stets die um den Faktor der Präparatabsorption geschwächte Blindstreuung von der Präparatstreuung subtrahieren.

Der Verzicht auf die Evakuierung bringt den Vorteil der einfacheren Arbeitsweise und der Vermeidung von Störungen, die durch Undichtigkeiten von Präparathaltern für flüssige Präparate entstehen können.

Allerdings setzt das Arbeiten ohne Vakuum voraus, daß der Primärstrahlfänger *P.F.* und die Luft-Streustrahlenblende *S.B.* immer die richtige Lage im Sinne von Abb. 2 haben. Man erreicht dies zum Beispiel, indem man bei der Registrierung zugleich mit der Verschiebung des Schirmes *S* der Registriereinrichtung eine Verschiebung von *P.F.* und *S.B.* so vornimmt, daß die Abstände *a* und *b* stets im gleichen Verhältnis stehen. Es ist am zweckmäßigsten $b = a/2$ zu machen. Die entsprechende Bewegung kann durch einen Mechanismus gesteuert oder von Hand aus bewirkt werden.

IV. Die Auswertung der Streukurven

Die erhaltenen Intensitätswerte sind nicht unmittelbar vergleichbar, weil jedem Streuwinkel ein anderer Abstand der Registrierebene *S* vom Präparat entspricht. Man versteht, daß sich der Raumwinkel des von einem Punkt des Präparates ausgehenden und das Loch *L* ausfüllenden Streukegels verkehrt proportional mit dem Quadrat des Abstandes *a* der Registrierebene vom Präparat ändert. Um diesen Effekt auszugleichen, sind zunächst alle Intensitätswerte mit a^2 zu multiplizieren. Natürlich gilt dies nur solange mit ausreichender Genauigkeit, als $r \ll a$ (Abb. 2), ansonsten ist einfach a^2 durch $(a^2 + r^2)$ zu ersetzen. Wir müssen aber zusätzlich die Beziehung zur Streuintensität bei punktförmig ausgeblendetem Primärstrahl herstellen. Man sieht ein, daß in diesem Fall der mit einer Zählrohröffnung bestimmter Größe zur Registrierung gelangende Bruchteil der Streuung zwischen 2ϑ und $2\vartheta + \Delta$ um so kleiner ist, je größer der Streuwinkel wird, weil die Fläche des zwischen 2ϑ und $2\vartheta + \Delta$ gelegenen Kreisringes proportional zu 2ϑ zunimmt.

Bei unserer Anordnung gelangt nun eine Energie zur Registrierung, die bei Punktausblendung des Primärstrahls in einem Bereich von 2ϑ bis $(2\vartheta + \Delta)$ gestreut wird; wir müssen daher, um uns auf die in üblicher Weise definierte Streuintensität zu beziehen, einen Ausgleich vornehmen, indem wir durch 2ϑ dividieren oder mit der zu $\vartheta/2$ proportionalen Größe $a/(a + c)$ zu multiplizieren. Hier bedeutet *c* den Abstand der Spitze k_7 des Kegels K_7 , der die Mitte des Primärstrahlkegels bildet, vom Präparat. Wir haben somit die gemessenen Intensitätswerte ins-

gesamt mit $a^3/(a+c)$ zu multiplizieren, solange $r \ll a$; bzw., wenn diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist, mit $(a^2+r^2)a/(c+a)$. Außerdem ist die Veränderung der Luftabsorption mit a zu berücksichtigen, d. h., es sind die Intensitätswerte mit $e^{\mu a}$ bzw. $e^{\mu\sqrt{a^2+r^2}}$ zu multiplizieren, wenn $r \ll a$ nicht mehr gilt. (Bei Verwendung von Vakuum zählt natürlich nur der Weg außerhalb der Fläche des Primärstrahlfängers.)

V. Das verwendete Versuchsmodell

Das Versuchsmodell entspricht dem in der 1. Mitt. in Abb. 1 dargestellten. Die Kanten B_2 und B_5 liegen auf dem Kegel K_2 . Der Schirm S sowie der Primärstrahlfänger $P.F.$ muß für jede Einzelmessung von Hand aus in die richtige Position gebracht werden. Die verwendeten Blenden haben folgende Dimensionen:

$$B_1 = 3,25 \text{ mm}; \quad B_2 = 4,75 \text{ mm}; \quad B_3 = 2,75 \text{ mm}; \quad B_4 = 6 \text{ mm}.$$

Die Horizontalabstände sind wie folgt: $B_1-B_2 = 30 \text{ mm}$; $B_2-B_4 = 30 \text{ mm}$; $B_3-B_5 = 70 \text{ mm}$; B_5 —Präparat = 5,5 mm. Minimalabstand Präparat—Registrierebene = 18 mm; Maximalabstand = 300 mm. Aus diesen Begrenzungen ergibt sich, daß Streuwinkel 2ϑ zwischen 0,04 und 0,22, entsprechend Bragg'schen Werten zwischen 40 Å und 7 Å, erfaßt werden können.

VI. Vorläufige Messung an einer Polyäthylenfolie

Wir haben für die ersten Versuche Lupolen⁴, ein Polyäthylen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik verwendet. Abb. 3 zeigt in Kurve 1 die Streuintensitäten des Präparates in Abhängigkeit vom Abstand a , in Kurve 2 die Blindmessung nach Reduktion um den Absorptionsfaktor der Lupolenfolie, der 0,351 betrug*. Wir sehen, daß die Störung, die vor allem von der Luftstreuung herrührt, sehr geringfügig ist. Durch Subtraktion der Kurve 2 von Kurve 1 wird die reine Streukurve 3 erhalten. In Abb. 4 sind diese Intensitätswerte I_{exp} gegen 2ϑ (= radians) aufgetragen. Es ist bemerkenswert, daß den großen a -Werten die kleinen Winkelwerte (radians) entsprechen und umgekehrt. Der verwendete Maßstab bedingt, daß die I_{exp} -Werte bei kleinen Winkeln aus der Figur nicht mehr genau entnommen werden können.

Die Multiplikation von I_{exp} mit $(a^2+r^2)a/(c+a)$ und dem reziproken Schwächungsfaktor der Luft** $e^{\mu\sqrt{a^2+u^2}}$ ergibt dann die einer

* Dieser Wert wurde mittels einer Kleinwinkelkamera mit spaltförmig ausgeblendetem Strahl gemessen; vgl. ^{2, 4}.

** Der verwendete Absorptionskoeffizient μ ist der für einen Luftdruck von 740 Torr berechnete Wert von $u = 0,01135$.

⁴ O. Kratky, I. Pilz und P. W. Schmitz, J. Colloid Interface Sci. **21**, 24 (1966); I. Pilz und O. Kratky, *ibid.* **24**, 211 (1967); I. Pilz, *ibid.* **30**, 140 (1969).

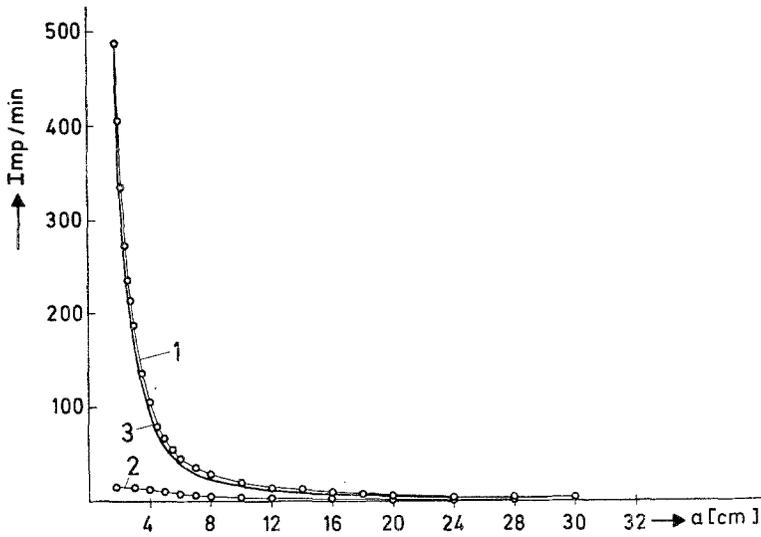


Abb. 3. Streuintensität in Abhängigkeit vom Abstand a des Schirmes vom Präparat. 1: Streuung eines Lupolenplättchens, 2: Blindstreuung nach Absorptionskorrektur, 3: reine Präparatstreuung, erhalten durch Differenzbildung von 1 und 2

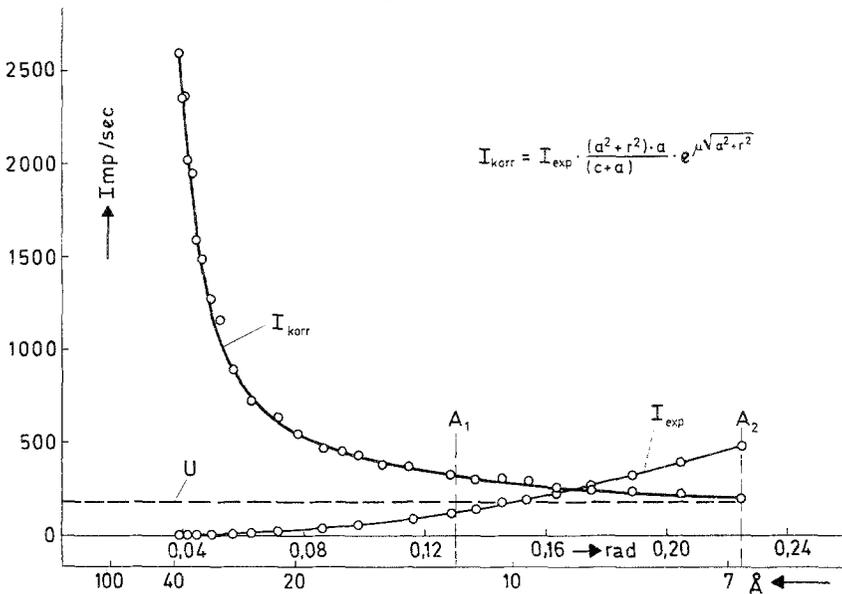


Abb. 4. Streuintensität in Abhängigkeit von Streuwinkel (= radians). I_{exp} stellt die Werte der Kurve 3 in Abb. 3 dar. I_{korr} wird aus I_{exp} durch Multiplikation mit den im Text angegebenen geometrischen Korrekturfaktoren erhalten. Im Bereich zwischen A_1 und A_3 folgt die Kurve dem $1/\beta^3$ -Gesetz. U ist ein linearer Streuuntergrund

Kleinwinkelstreuurve bei punktförmiger Ausblendung entsprechenden Intensitätswerte I_{korrr} , die ebenfalls in Abb. 4 dargestellt sind. Bei Subtraktion eines Untergrundes U zeigt die verbleibende Streuintensität im Bereich zwischen den Abszissen A_1 und A_2 den erwartenden Verlauf gemäß $1/\theta^3$, der mit der Kleinwinkelkamera mit der üblichen Ausblendung aus Intensitätsgründen nicht mehr leicht nachgewiesen werden kann. Bei der neuen Anordnung ist gerade dieser Bereich sehr intensiv, wie der Innenteil von Abb. 3 unmittelbar erkennen läßt.

Prognosen für die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens

Bei den üblichen Röntgen-Kleinwinkelmessungen ist oft die Messung des Auslaufs der Streukurve wegen seiner geringen Intensität schwierig. Die zusätzlich notwendige Entschmierung läßt die genaue Vermessung des Auslaufs und damit die Erfassung der Nebenmaxima oft zu einem Problem werden, dessen Bewältigung einen großen experimentellen und rechnerischen Aufwand erfordert. Wir haben begründete Hoffnung, daß gerade der Bereich großer Winkel, der relativ besonders intensiv in Erscheinung tritt (Innenteil in Abb. 3), nun viel leichter erfaßt werden kann. Ebenso hoffen wir, beim Studium der Streuung von kleinen Molekülen, die zu verhältnismäßig großen Winkeln streuen, Fortschritte zu erzielen. Was die Messung kleiner Winkel betrifft, so setzt das Verfahren zweifellos gewisse Grenzen. Waren wir beim ersten Versuchsmodell ohne Schwierigkeiten bis zu $2\theta = 0,04$, entsprechend einem Braggischen Wert von 40 Å, gekommen, so läßt sich voraussehen, daß man mit einer zylindrischen Anordnung (B_1 , B_2 und B_4 gleich groß) bei einer Fokusgröße von $1,5 \times 1,5$ mm und einem größten Abstand zwischen Präparat und Registrierebene von 200 mm auf einen Braggischen Wert von 300 Å kommen kann. Hier wird allerdings die höchste erzielbare Präzision erforderlich sein. Die Intensität ist dann zwar schon kleiner als bei der Anordnung mit spaltförmig ausgeblendetem Strahl, aber der Vorteil der wegfallenden Längverschmierung wird in allen Fällen die Intensitätseinbuße dort rechtfertigen, wo einigermaßen gut streuende Präparate vorliegen.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß sich das Verfahren ohne weiteres auf Weitwinkelmessungen an flüssigen und amorphen Systemen bis zu einem in der Gegend von 90° liegenden Streuwinkel anwenden läßt.

Herrn Ing. *E. Wrentschur* danke ich bestens für seine Hilfe bei Durchführung der Experimente.

Der Fonds für wissenschaftliche Forschung hat apparative Hilfsmittel zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei.

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1010 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Alois Hailwax, Paracelsusgasse 8, A-1030 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19—21, A-1070 Wien