

Interpartikuläre Interferenzen in Systemen mit Wahrscheinlichkeitsnachwirkung

Von

G. Porod*

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Januar 1972)

Interparticular Interference in Systems with Probability Sequence

For discussion of the influence of interparticular interference the scattering function is split into two parts, the one representing the pure particle scattering and the other interparticular scattering. It is shown that the latter is very sensible to particle shape. It can vanish only with particles with even surface. In general, the behaviour is to be expected between two limiting cases, the gas-type and the liquid-type. While the steric exclusion effect always tends toward the latter, either type can be reached at by probability sequence. The relations are demonstrated by the use of a simple model.

Um den Einfluß der interpartikulären Interferenzen zu untersuchen, wird die Streufunktion in zwei Anteile zerlegt, die die reine Partikelstreuung bzw. die interpartikuläre Streuung darstellen. Es wird gezeigt, daß letztere sehr empfindlich von der Teilchenform abhängt. Die interpartikuläre Streuung kann nur bei Teilchen mit ebener Begrenzung verschwinden. Im allgemeinen muß das Verhalten zwischen zwei Grenzfällen, dem Gas-Typ und dem Liquid-Typ, liegen. Während der sterische Ausschließungseffekt stets zu letzterem führt, können beide Typen zwanglos durch Wahrscheinlichkeitsnachwirkung erreicht werden. Diese Verhältnisse werden an einem einfachen Modell demonstriert.

I. Einleitung und Problemstellung

Seit Schaffung der Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung (*KWS*) ist es eine strittige und noch nicht endgültig geklärte Frage, wie weit und unter welchen Bedingungen interpartikuläre Interferenzen dabei zu

* Meinem verehrten Lehrer und Förderer, Herrn Prof. Dr. O. Kratky, zu seinem 70. Geburtstag in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

berücksichtigen sind. *Kratky*¹ hat als erster mit Nachdruck auf dieses Problem hingewiesen und die Rolle der interpartikulären Interferenz bei einem Spezialfall, dem micellaren System der Cellulose, klar erkannt. In einer späteren Arbeit² kamen *Kratky* und *Porod*, gestützt auf eine kritische Betrachtung der vorliegenden Ergebnisse und auf mehr qualitative Überlegungen, zu einer Abschätzung der Faktoren, die für die Wechselwirkung der Teilchen maßgebend sind. Dabei wurde die besondere Rolle, die die Teilchenform für dieses Problem spielt, hervorgehoben, ein Gesichtspunkt, der in der vorliegenden Arbeit weiter verfolgt werden soll.

Von vornherein sollte man erwarten, daß die interferenzmäßige Wechselwirkung der Teilchen mit zunehmender Dichte der Packung immer mehr in den Vordergrund tritt. Die experimentellen Befunde geben hier aber kein klares Bild. Einerseits findet man nicht selten schon bei recht verdünnten Lösungen (Proteine, Seifen u. dgl.) Andeutungen einer Wechselwirkung in Form einer Senkung der Intensität gegen den Winkel 0. Andererseits wurden gerade bei ganz dicht gepackten Systemen (Faserstoffe, Kohlen u. ä.) in der Regel monoton fallende Streukurven mit besonders starkem Anstieg der Intensität gegen den Winkel 0 registriert, die man als Partikelstreuung ggf. mit Clusterbildung auffassen konnte. Dementsprechend hat *Riley*³ bei seinen Untersuchungen an Kohlen in unmittelbar verständlicher Ausdrucksweise zwischen einem Gas-Typ und einem Liquid-Typ unterschieden. Es wird das besondere Anliegen der vorliegenden Arbeit sein zu zeigen, daß *beide* Typen zwanglos auf interpartikuläre Interferenz zurückgeführt werden können und gerade die zu erwartenden Grenzfälle darstellen.

Die Verhältnisse bei der Röntgenkleinwinkelstreuung erfordern in dieser Hinsicht ein gewisses Umdenken. Die eindrucksvollen Erfolge der Kristallstrukturanalyse haben dazu verleitet, das Auftreten von Intensitätsmaxima als das entscheidende Kriterium für die Interferenz zu betrachten und daher aus ihrer Abwesenheit auf reine Partikelstreuung zu schließen. Bei den kolloiden Objekten der *KWS* mit ihrer weit größeren Mannigfaltigkeit der Anordnungsmöglichkeiten ist das nicht gerechtfertigt. Schon *Kratky*¹ hat gezeigt, daß auch in verhältnismäßig geordneten micellaren Systemen die Maxima durch eine überlagerte Statistik zum Verschwinden gebracht werden können, und *Guinier* und *Fournet* betonen in ihrem bekannten Buch⁴, daß ein Intensitätsmaximum (Liquid-Typ) nicht ohne weiteres als *Braggscher* Reflex betrachtet werden darf. Allerdings sind auch Fälle bekannt — besonders bei Faserstoffen —, wo eindeutig eine weitreichende gitterähnliche Ordnung vorliegt; doch wollen wir diese, als nicht typisch für die Probleme der *KWS*, im weiteren ausklammern. Wir beschränken uns auf unorientierte Systeme mit höchstens einer gewissen Nahordnung. Eine solche ist aber auch bei

Fehlen von ordnenden Kräften allein schon auf Grund der gegenseitigen Raumausschließung der Teilchen zu erwarten.

Diese wichtige Erkenntnis verdanken wir *Debye*. In einer grundlegenden Arbeit⁵ konnte er zeigen, daß bei einem einfachen System, bestehend aus identischen Kugeln in nicht zu großer Verdünnung, bereits durch deren Undurchdringlichkeit eine Streukurve mit Interferenzmaximum (Liquid-Typ) entstehen muß. Dieser Befund ist nicht nur an sich bemerkenswert, sondern besonders überraschend dadurch, daß er nach der Theorie schon bei recht kleinen Konzentrationen auffällig hervortreten sollte. Das liegt keineswegs an dem sehr einfachen Ansatz von *Debye*. Auch spätere Erweiterungen der Theorie^{4, 6} unter Einbeziehung von Größenstatistiken und geänderten Verteilungsfunktionen haben im wesentlichen zu ähnlichen Ergebnissen geführt.

Die experimentellen Befunde geben jedoch ein anderes Bild. Auch verhältnismäßig konzentrierte Lösungen von etwa kugeligen Teilchen zeigen in der Regel nicht annähernd so ausgeprägte Interferenzeffekte, wie von dieser Theorie gefordert. Diese Diskrepanz bedarf der Aufklärung. Es ist unsere These, die im folgenden näher begründet werden soll, daß die Schwierigkeit der Theorie in der Annahme einer reinen Kugelgestalt begründet ist und daß bei einer Diskussion der interpartikulären Interferenzen die Form der Teilchen eine viel größere Rolle spielt, als man bisher angenommen hat.

II. Die Umgebungsfunktion

Um den Einfluß der interpartikulären Interferenzen näher zu untersuchen, ist es angebracht, zunächst die Streukurve in zwei additive Terme zu zerlegen, von denen der erste die reine Partikelstreuung und der zweite die Wechselwirkung mit der Umgebung darstellen soll. Eine solche Zerlegung liegt zwar schon beim Ansatz von *Debye* und der daraus entwickelten Methode der Radialfunktionen vor; doch ist diese an die Kugelsymmetrie der Teilchen gebunden. Eine Erweiterung auf beliebige Teilchenformen stößt auf große mathematische Schwierigkeiten und scheint auch kaum erfolgversprechend. Wir gehen daher einen anderen Weg.

Die Streuamplitude A eines Teilchens kann in bekannter Weise als *Fouriertransformierte* seiner Elektronendichtenverteilung angesetzt werden, d. h. bei konstanter Elektronendichte ρ als *Fourierintegral*, erstreckt über das Teilchenvolumen V :

$$A \sim \rho \cdot \iiint e^{i \vec{h} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (1)$$

Dabei ist gewissermaßen die von einem einzelnen Elektron herrührende Amplitude gleich 1 gesetzt. Damit werden alle durch die experimentelle Anordnung bedingten intensitätsbestimmenden Faktoren weggelassen,

da sie für unser Problem ohne Bedeutung sind. In der Formelschreibung kommt dies durch die Verwendung des Proportionalitäts- anstelle des Gleichheitszeichens zum Ausdruck.

Für das an der Streuung beteiligte Gesamtsystem ist über alle Einzelamplituden zu summieren. Das Absolutquadrat dieser Summe gibt dann die Intensität $I(h)$ in Abhängigkeit vom Streuwinkel, dargestellt durch den Parameter h :

$$I(h) \sim \sum \sum A_i A_j^* \cdot e^{i \vec{h} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (2)$$

Hierbei ist jeder Term noch mit einem Phasenfaktor versehen, da sich die Teilchen außer durch ihre Amplitude A_i (bezogen auf den Schwerpunkt) noch durch ihre Lage, dargestellt durch den Ortsvektor \vec{r}_i , unterscheiden.

Jede statistische Behandlung setzt voraus, daß eine genügend große Mannigfaltigkeit vorliegt, d. h. daß alle mit der statistischen Gesetzmäßigkeit verträglichen Situationen auch tatsächlich realisiert sind. Es wird somit eine bestimmte Teilchensorte (Index i) in allen möglichen Positionen und Orientierungen mit allen möglichen Konfigurationen der Umgebung vorkommen. Wenn wir in (2) den Anteil der Sorte i (in bestimmter Orientierung) herausgreifen, wiederholt sich zwar immer wieder die Amplitude A_i , die anderen Amplituden aber wechseln, und es darf darüber gemittelt werden, wobei die Phasenfaktoren jeweils richtig zum Zentralteilchen liegen. Wegen der Linearität der *Fouriertransformation* ist das Verfahren gleichbedeutend mit einer Mittelung über die Elektronendichtenverteilung der Umgebung, und das Resultat dasselbe, wie wenn jedes Teilchen mit der zur betreffenden Sorte gehörenden mittleren Umgebung versehen wäre. Abb. 1 soll die Verhältnisse veranschaulichen, indem auf einem linearen Durchschnitt die Belegungs-funktion, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß in einer Entfernung \vec{r} vom Teilchenmittelpunkt eine Belegung durch ein Nachbar teilchen angetroffen wird, aufgetragen ist. Es ist leicht einzusehen, daß bei Fehlen von weitreichenden Ordnungskräften, wie vorausgesetzt, in einiger Entfernung vom Teilchen die Belegung sich asymptotisch dem Mittelwert w (Volumanteil der Teilchen im System) nähern muß. Der Bereich, in dem die Werte noch von w abweichen, stellt offenbar die Wechselwirkungssphäre dar, innerhalb der das Teilchen einen Einfluß auf seine Umgebung ausübt. Ein konstanter Untergrund kann aber bekanntlich keinen Beitrag zur Intensität liefern und ist daher von vornherein abzuziehen. Wir können somit — unter voller Wahrung der Allgemeingültigkeit — die gemittelte Umgebung in folgender Weise ansetzen:

$$\text{Belegung} = w + \bar{w} \cdot \vec{U}(\vec{r}); \quad \text{mit } \bar{w} = 1 - w \quad (3)$$

$$\text{Amplitude} = F \sim \rho \cdot \int \int e^{i \vec{h} \cdot \vec{r}} \cdot \vec{U}(\vec{r}) \, d\vec{r} \quad (4)$$

Der Wert $U = 1$ bedeutet somit die Gewißheit, den betreffenden Punkt belegt zu finden; der Wert $U = 0$ hingegen die völlige Unbestimmtheit (natürlich bis auf die a priori-Wahrscheinlichkeit w). Für jede Teilchensorte muß es natürlich eine eigene Umgebungsfunktion $U_i(\vec{r})$ geben, die in gleicher Weise wie das Teilchen alle Orientierungen im Raum einnimmt. Die Mittelung über diese Orientierungen, in der Formel dargestellt durch Klammern $\langle \rangle$, kann aber nur für die Amplitudenprodukte und nicht etwa für die Amplituden selbst vorgenommen werden. Wir erhalten schließlich unter Berücksichtigung der vorstehenden Überlegungen und durch Einsetzen in (2):

$$I(h) \sim \bar{w} \sum N_i \{ \langle A_i A_i^* \rangle + \langle A_i F_i^* \rangle \} \quad (5)$$

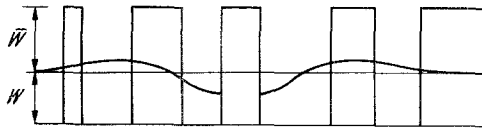


Abb. 1. Schematischer Durchschnitt durch dichtgepacktes System.
Kurve = gemittelte Umgebung

Damit ist die gewünschte Zerlegung gewonnen, denn der erste Term bedeutet offenbar die reine Partikelstreuung und der zweite den von der Interferenz jedes Teilchens mit seiner Umgebung herrührenden Beitrag.

Eine weitere Auswertung von (5) würde natürlich spezielle Annahmen oder Kenntnisse über das System erfordern. Wir begnügen uns zunächst mit einer qualitativen Diskussion. Da lassen sich sofort und in voller Allgemeinheit folgende Schlüsse ziehen:

1. Die interpartikuläre Interferenz erscheint als Amplitude und nicht etwa als Amplitudenquadrat. Sie kann daher nicht als eine zusätzliche Partikelstreuung — etwa von „Clustern“ — aufgefaßt werden. Eine solche Auswertung, obwohl naheliegend — und häufig verwendet —, ist i. a. inkorrekt und bedenklich.

2. Die Umgebungsfunktion U liegt per definitionem außerhalb des Teilchens. Es kommt ihr demnach grundsätzlich ein größerer Streumassenradius zu. Die Amplitude F hat daher eine steilere Winkelabhängigkeit als A . Daraus folgt, daß der Wechselwirkungsanteil, wie nicht anders zu erwarten, sich in erster Linie bei kleinen Winkeln bemerkbar machen wird.

3. Die Umgebungsfunktion kann grundsätzlich positive wie negative Werte annehmen, und das gleiche gilt dann für die Amplitude F . Im ersten Fall, den wir als positive Nachwirkung bezeichnen wollen, wird die Intensität bei kleinen Winkeln erhöht (Gas-Typ); im zweiten (negative Nachwirkung) entsprechend erniedrigt (Liquid-Typ). Es besteht

daher kein Grund, wie es oft geschieht, nur den zweiten Fall als interpartikuläre Interferenz zu interpretieren.

4. Eine reine Partikelstreuung kann bei einem dicht gepackten System nur auftreten, wenn die Umgebungsfunktion überall verschwindet, d. h. wenn die Belegungswahrscheinlichkeit unabhängig vom Nachbarteilchen wird. Diese Bedingung läßt sich aber i. a. nicht durch das bloße Fehlen einer physischen Wechselwirkung zwischen den Teilchen erfüllen. Sie hängt vielmehr empfindlich von der Teilchenform ab.

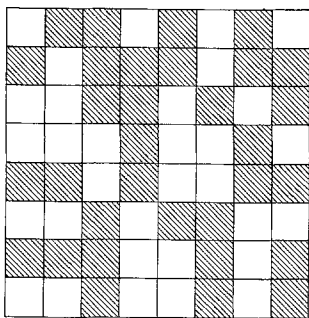


Abb. 2. Modellsystem mit $w = \bar{w} = 1/2$ ohne Nachwirkung

Der letzte Punkt erklärt sofort, warum alle Kugelmodelle, wie die von *Debye* u. a., einen so ausgeprägten Liquid-Typ liefern und es durch keine Verfeinerung des Modells möglich war, die interpartikuläre Interferenz zum Verschwinden zu bringen. Kugeln können sich ja nur an einem Punkt berühren und die Umgebungsfunktion muß daher mit negativen Werten beginnen. Sie kann nur Null werden, wenn bereits die Teilchenoberfläche im Mittel gleich belegt sein kann wie der Raum außerhalb. Das ist nur mit ebenen Begrenzungen möglich. Wenn wir z. B. Würfel in ein Gitter so einordnen, daß über die Belegung jedes Gitterplatzes durch reinen Zufall entschieden wird, dann ist die Umgebungsfunktion überall exakt gleich Null, wie unmittelbar einzusehen, und die Streuung identisch mit der des einzelnen Würfels. Abb. 2, die durch Aufwerfen einer Münze mit $w = \bar{w} = 1/2$ hergestellt wurde, sucht diesen Fall zu veranschaulichen. Man erkennt Cluster aller Art und wird kaum ohne weiteres vermuten können, daß diese in der Streukurve überhaupt nicht in Erscheinung treten.

Übrigens wurde vom Verfasser in einer früheren Arbeit⁷ schon ein ähnliches Modell diskutiert. Es konnte damals aber vielleicht deshalb nicht überzeugen, weil es eindimensional angesetzt war und eine Übertragung auf dreidimensionale Verhältnisse in der Tat problematisch ist. Diese Bedenken dürften jetzt durch die vorstehenden Überlegungen

beseitigt sein. Natürlich haftet aber einem solchen Modell der Charakter des Gekünstelten an. Es soll auch nur zeigen, daß eine Auslöschung der interpartikulären Interferenz zwar grundsätzlich möglich, aber in der Praxis wohl nur näherungsweise in besonderen Ausnahmefällen zu erwarten ist.

Die Mehrzahl der Systeme wird zwischen den beiden Grenzfällen Kugel und Würfel liegen. Dann muß allein schon auf Grund der Raum-ausschließung eine gewisse Ordnung in kleinen Bereichen entstehen, die durch eine Umgebungsfunktion U beschrieben wird. Obwohl es sich dabei um ein rein geometrisches Problem handelt, sind die Schwierigkeiten enorm und die wenigen vorliegenden Ansätze^{4, 6} nicht ermutigend. Wir wenden uns daher lieber einem Problem zu, das sich übersichtlicher behandeln läßt.

III. Wahrscheinlichkeitsnachwirkung

In der Praxis wird man erwarten dürfen, daß die Teilchen nicht nur durch ihre Raumerfüllung, sondern auch durch physische Einwirkung einen Einfluß auf ihre Umgebung ausüben. Gemeint ist hier weniger eine Fernwirkung, wie elektrostatische Kräfte, sondern eine Tendenz zur Aggregation oder Separation. Um diesen Fall zu untersuchen, wählen wir ein Modell, das so einfach sein soll, daß es sich leicht und übersichtlich mathematisch behandeln läßt, andererseits aber doch Aussicht bietet, die wesentlichen Züge zu erfassen. Diesen Ansprüchen genügt das oben erwähnte Würfelmodell, denn es zeigt im Idealfall keinen Ausschließungseffekt, läßt also unsere Problemstellung rein zur Geltung kommen. Ferner erlaubt es eine eindimensionale Behandlung, denn die Übertragung auf drei Dimensionen ist hier, wie oben gezeigt, unbedenklich.

Wir haben somit folgendes einfache Modell: auf einer Reihe unseres Würfelgitters mögen die Plätze mit der Wahrscheinlichkeit w belegt werden. Für den einem belegten Platz benachbarten Platz soll aber eine davon verschiedene Wahrscheinlichkeit W_1 gelten, die wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit so ansetzen können:

$$1. \text{ Nachbar: } W_1 = w + \bar{w} \cdot \varepsilon \quad (6)$$

Dadurch wird die Abweichung von der Normalwahrscheinlichkeit w explizit zum Ausdruck gebracht. Der Parameter ε , der positiv oder negativ sein kann, ist offenbar ein Maß für die Nachwirkung. Indirekt muß sich aber auch eine Folgewahrscheinlichkeit W_2, W_3, W_4 usw. ergeben, da von jedem Platz die gleiche Nachwirkung auf den nächsten erfolgt. Um diese zu berechnen, brauchen wir zunächst die Wahrscheinlichkeit W_1' dafür, daß auf einen leeren Platz ein belegter folgt. Wir erhalten sie aus der Bedingung, daß ein beliebig herausgegriffener Platz (unbekannt, ob leer oder belegt) natürlich keine Nachwirkung

haben kann, die Belegungswahrscheinlichkeit für den Nachbarn also w sein muß:

$$wW_1 + \bar{w}W_1' = w; \supset W_1' = w(1 - \varepsilon) \quad (7)$$

Der übernächste Platz kann durch die Folge belegt—belegt oder leer—belegt erreicht werden. Wir haben somit:

$$2. \text{ Nachbar: } W_2 = W_1 W_1 + (1 - W_1) W_1' = w + \bar{w} \cdot \varepsilon^2 \quad (8)$$

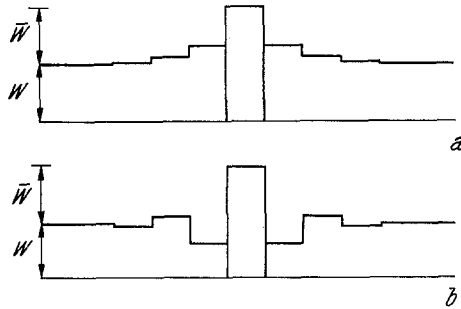


Abb. 3. Gemittelter Durchschnitt durch Modellsysteme mit $w = \bar{w} = 1/2$.
a) Positive Nachwirkung mit $\varepsilon = +1/3$. b) Negative Nachwirkung mit $\varepsilon = -1/3$

und durch Iteration:

$$n\text{-ter Nachbar: } W_n = w + \bar{w} \cdot \varepsilon^n \quad (9)$$

Die Annäherung an den Grenzwert w erfolgt also in geometrischer Progression, und zwar bei positiver Nachwirkung monoton, bei negativer aber oszillierend, wie Abb. 3 a, b zeigt. Dementsprechend entartet die Umgebungsfunktion U zu einer Stufenfunktion, die wir nach Vergleich von (3) und (9) unstetig schreiben können:

$$U_1 = \varepsilon; U_2 = \varepsilon^2; \dots U_n = \varepsilon^n \quad (10)$$

Damit läßt sich leicht die Streukurve des Modells nach (5) berechnen. Da jeder Stufe die gleiche Amplitude zukommt wie dem Bezugswürfel (Kantenlänge = d), kann diese als gemeinsamer Faktor herausgehoben werden, und es bleibt nur eine Summe über die Phasenglieder, die sich leicht umformen läßt:

$$I(h) \sim \bar{w}NA^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon^n \cdot e^{inh d} = \bar{w}NA^2 \cdot \frac{1 - \varepsilon^2}{1 - 2\varepsilon \cos h d + \varepsilon^2} \quad (11)$$

mit

$$A \sim \rho d^3 \cdot \frac{\sin(hd/2)}{(hd/2)}$$

Abb. 4 zeigt drei so berechnete Streukurven für den Fall der positiven, negativen und fehlenden Nachwirkung. Sie stehen für eine ganze Kurvenschar, die man durch stetige Änderung des Nachwirkungsparameters erhält. Der Übergang vom Gas-Typ zum Liquid-Typ ist deutlich zu sehen und schließt in großen Zügen alle Arten von Streukurven ein, die man experimentell bei dichtgepackten Systemen ohne Fernordnung findet. Das ist um so beachtlicher, als die ganze Mannigfaltigkeit im Grunde von einem einzigen Modell geliefert wird. Damit ist natürlich nicht gemeint, daß dieses Modell mit seinen höchst speziellen Annahmen

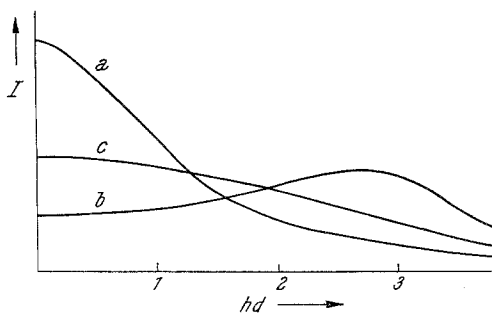


Abb. 4. Berechnete Streukurven zu den Modellsystemen von Abb. 3. a) Positive Nachwirkung; b) negative Nachwirkung; c) Partikelstreuung

an und für sich eine reale Bedeutung hat, sondern nur, daß es offenbar die wesentlichen Züge der Wahrscheinlichkeitsnachwirkung erfaßt.

Besonders sei noch darauf hingewiesen, daß z. B. das zugrunde gelegte kubische Gitter im Resultat überhaupt nicht in Erscheinung tritt, auch nicht, wenn man die Streukurven der Abb. 4 beliebig nach rechts verlängert. Rein mathematisch gesehen, liegt das daran, daß die Streuamplitude des Würfels gerade an den Stellen Null wird, wo *Bragg'sche* Reflexe auftreten sollten. Das ist aber andererseits kein Zufall. Der tiefere Grund ist der, daß die Würfel keine geometrische Nachwirkung zeigen, weshalb sie ja auch für das Modell gewählt wurden. Dasselbe Verhalten müssen alle Körper zeigen, die den Raum lückenlos erfüllen können wie etwa Tetraeder. Kugeln hingegen haben, wie schon früher erwähnt, aus sterischen Ursachen einen Anteil von negativer Nachwirkung. Daraus erklären sich auch die einseitigen Resultate, die alle bisherigen Theorien über Kugelsysteme ergeben haben.

IV. Korrelationsvolumen und statistische Schwankungen

Aus den bisherigen Ausführungen — anschaulich auch in Abb. 4 zu ersehen — geht hervor, daß die interpartikulären Interferenzen den größten Beitrag zur Streukurve beim Winkel Null liefern. Dieser Wert ist aber für die Auswertung auch sonst von besonderem Interesse, weil er die

Bestimmung eines charakteristischen (oder Korrelations-)Volumens V_c gestattet. Dieses ist bei einem verdünnten System gleich dem gewogenen Mittel der Teilchenvolumina V_i , bei dichter Packung zwar nicht mehr von so unmittelbarer Bedeutung, aber immer noch eine wichtige Kenngröße. Die Beziehung⁷ — auf die jetzige Normierung gebracht — lautet:

$$I(h=0) \sim \rho^2 w \bar{w} \cdot V_c \quad (12)$$

und kann mittels der Invariante:

$$\text{Invariante} = \int I(h) h^2 dh \sim \rho^2 w \bar{w} \cdot 2 \pi^2 \quad (13)$$

ausgewertet werden. Wenn wir andererseits in (5) $h=0$ setzen und bedenken, daß dann die Amplituden gleich dem Produkt von Volumen mal Elektronendichte werden, erhalten wir:

$$I(0) \sim \rho^2 w \bar{w} \sum N_i V_i (V_i + \iiint U_i(\vec{r}) d\vec{r}) / \sum N_i V_i \quad (14)$$

wobei der Volumanteil $\sum N_i V_i$ einmal durch w ersetzt wurde, um die Analogie zu (12) herzustellen. Es folgt sofort:

$$V_c = \langle V_i + \iiint U_i(\vec{r}) d\vec{r} \rangle; \text{ gewogenes Mittel} \quad (15)$$

Dieses Ergebnis hat eine anschauliche Bedeutung. Das Teilchenvolumen scheint um den durch die Umgebungsfunktion bestimmten Bereich vergrößert (oder verkleinert), das ist gerade der Bereich, in dem die Belegung über den Mittelwert w herausragt. In diesem gibt es offenbar ein kohärentes Zusammenwirken der Sekundärwellen mit dem jeweiligen Zentralteilchen. Speziell für unser Modellsystem erhalten wir:

$$V_c = V(1 + \varepsilon)/(1 - \varepsilon) \quad (16)$$

Die Intensitätserhöhung gilt aber nur für kleine Streuwinkel, solange die Phasendifferenzen klein sind. Bei großen Winkeln muß dagegen ein stärkerer Intensitätsabfall eintreten als bei der Partikelstreuung, weil die Phasen schneller wachsen. Bei negativer Nachwirkung gilt natürlich das Umgekehrte.

Diese qualitative Überlegung läßt sich allgemeingültig und quantitativ fassen mit Hilfe der Invariante (13). Diese hängt ja nur von der materiellen Zusammensetzung des Systems, nicht aber von Form und Größe der Teilchen oder ihrer Anordnung ab. Sie muß daher auch bei Wahrscheinlichkeitsnachwirkung denselben Wert wie für die reine Partikelstreuung haben. Einem Überschuß bei kleinen Winkeln entspricht so ein Defizit bei großen und umgekehrt (vgl. auch Abb. 4).

Das Korrelationsvolumen V_c hat nun noch eine zweite wichtige Bedeutung als Maß für die statistischen Schwankungen des Systems. Schon bei der bekannten Theorie der Lichtstreuung von Lord *Rayleigh* hat es sich herausgestellt, daß diese ebensogut auf die einzelnen Moleküle

wie auf die Dichteschwankungen im Gas zurückgeführt werden können. Das Analoge gilt auch für die *KWS*, wie von mehreren Autoren^{4, 7} näher ausgeführt worden ist.

Wenn wir uns das Gesamtsystem in Volumelemente \widehat{V} unterteilt denken, die aber groß gegen den Korrelationsbereich sein sollen, dann wird die Teilchenvolumendichte w eine gewisse Schwankung δw zeigen. Nach allgemeinen Gesetzen der Statistik sollte das Schwankungsquadrat antibat \widehat{V} gehen, das Produkt $\widehat{V} \overline{(\delta w)^2}$ also konstant sein. Aus loc. cit.⁷ entnehmen wir:

$$w\bar{w}V_c = \widehat{V} \overline{(\delta w)^2} \quad (17)$$

Im Zusammenhang mit (15) und besonders (16) bedeutet das, daß die statistischen Schwankungen durch positive Nachwirkung vergrößert und durch negative verkleinert werden. Oder in der Ausdrucksweise der praktischen Statistik: Positive (negative) Wahrscheinlichkeitsnachwirkung entspricht über-(unter-)normaler Dispersion.

Literatur

- ¹ *O. Kratky*, Naturwiss. **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 550 (1940).
- ² *O. Kratky* und *G. Porod*, Z. physik. Chem. **7**, 236 (1956).
- ³ *D. P. Riley*, Brit. Coal Util. Res. Assoc. Conf. (1944).
- ⁴ *A. Guinier* und *G. Fournet*, Small Angle Scattering of X-Rays. New York: Wiley. 1955.
- ⁵ *P. Debye*, Physik. Z. **28**, 135 (1927).
- ⁶ *G. Porod*, Kolloid-Z. **125**, 51 (1952).
- ⁷ *G. Porod*, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951).