

## Über die Zulässigkeit der Subtraktion der Lösungsmittelstreuung von der Streuung der Lösungen bei Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen\*

Von

**J. Goodisman** und **H. Brumberger**

Aus dem Department of Chemistry, Syracuse University, Syracuse, New York

(Eingegangen am 10. März 1972)

*On the Validity of Subtracting Solvent Contributions from the Scattering of Solutions in Small-Angle X-Ray Measurements*

The approximation of subtracting solvent scattering intensity from solution scattering intensity to obtain the scattering of solute particles is examined in detail for several models. It is found that angularly dependent terms dependent on the solvent structure appear in the intensity difference if the solvent exhibits spatially correlated electron density fluctuations. The nature of these terms is examined.

Die Näherungsmethode, die Lösungsmittelstreuung von der Streuung der Lösung abzuziehen, um so die Streuung der gelösten Partikel zu erhalten, wird für mehrere Modelle im Detail geprüft. Es stellt sich heraus, daß von der Lösungsmittelstruktur herrührende winkelabhängige Terme in der Intensitätsdifferenz aufscheinen, wenn das Lösungsmittel räumlich korrelierte Dichtefluktuationen zeigt. Diese Terme werden auf ihr Verhalten hin untersucht.

### Einleitung

Röntgenkleinwinkelstreuungsmethoden werden in breitem Ausmaß zur Bestimmung der Größen- und Gestaltsparameter synthetischer Polymerer und biologisch wichtiger Makromoleküle, wie Proteine und Polypeptide herangezogen<sup>1</sup>. Dies geschieht zumeist in Lösung. Dabei hat es sich eingebürgert, die Streuung der gelösten Partikel durch Subtraktion der Lösungsmittelstreuung von der Streuung der Lösung herzuleiten. In den meisten Fällen wurde lediglich erwähnt, daß dies in genügend guter Näherung zu den richtigen Ergebnissen führt<sup>2</sup>. Dieses Problem, das schon früh von *Kratky, Porod* und Mitarb.<sup>3-6</sup> behandelt worden war,

\* Herrn Prof. O. *Kratky* anlässlich seines 70. Geburtstages gewidmet.

wurde kürzlich durch *Kirste* und *Wunderlich*<sup>7</sup> einer Neuuntersuchung unterzogen. Wir sind der Ansicht, daß eine allgemeinere Formulierung für die Abschätzung der Richtigkeit der Lösungsmittel-Subtraktionsmethode von Nutzen wäre und wollen hier den Versuch machen, eine solche Formulierung zu entwickeln.

### Problemstellung

Besitzt ein System im Punkt  $\mathbf{x}$  die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{x})$ , so läßt sich die unter einem Winkel  $2\vartheta$  gestreute Intensität (in Elektroneneinheiten) bei Verwendung von Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$  darstellen durch<sup>8</sup>

$$I(\mathbf{h}) = \int_V P(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1)$$

Hierin ist  $|\mathbf{h}| = 4\pi\lambda^{-1} \sin \vartheta$ ;  $P(\mathbf{r})$  stellt die Patterson- oder Autokorrelationsfunktion des Systems dar, die definiert ist durch

$$P(\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x}. \quad (2)$$

Bezeichnet man die Autokorrelationsfunktion der Lösung mit  $P_s(\mathbf{r})$  und diejenige des Lösungsmittels mit  $P_o(\mathbf{r})$ , dann ist die Frage, ob es richtig ist, die Streuung des Gelösten durch Subtraktion der Lösungsmittelstreuung zu ermitteln, gleichbedeutend mit der Frage, ob

$$\Delta P(\mathbf{r}) \equiv P_s(\mathbf{r}) - P_o(\mathbf{r}) = P_p(\mathbf{r}) \quad (3)$$

ist [ $P_p(\mathbf{r})$  ist die Autokorrelationsfunktion des gelösten Stoffes].

Die *Fourier-Transformierte* von  $P_p(\mathbf{r})$  stellt die Streuung dar, die der gelöste Stoff liefern würde, wenn er in unveränderter Form im Vakuum vorläge. Dies entspricht keiner tatsächlichen Überführung des gelösten Moleküls in das Vakuum, da die physikalischen Wirkungen des Lösungsmittels auf das Gelöste, wie z. B. die Verwischung der Grenzflächen des Gelösten, aufrechterhalten bleiben sollen. Es ist klar, daß sich die Richtigkeit der Gl. (3) durch kein wie auch immer geartetes Streuexperiment testen läßt; man kann lediglich hoffen, die physikalischen Wirkungen des Lösungsmittels von den Interferenzeffekten zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, die in die Streuung eingehen können, auf theoretischem Weg zu trennen.

Betrachten wir das folgende Modell: Ein Molekül des gelösten Stoffes von gleichförmiger und konstanter Elektronendichte  $\rho_2$  nehme ein Volumen  $v$  in einem System ein, dessen Gesamtvolumen  $V$  beträgt. Sofern keine Phasenbeziehung zwischen ihren Positionen bestehen, ist die unter einem der Beobachtung zugänglichen Winkel von  $N$  solchen Molekülen gestreute Intensität das  $N$ -fache der Streuintensität eines Einzelmoleküls. Die Elektronendichte des Lösungsmittels sei  $\rho_1(\mathbf{x})$ ,

seine mittlere Elektronendichte  $\langle \rho_1 \rangle$  und die Schwankung um  $\langle \rho_1 \rangle$  (im Lösungsmittel) im Punkte  $\mathbf{x}$  sei  $\eta(\mathbf{x})$ . Die Elektronendichte in  $v$  soll ebenfalls  $\rho_1(\mathbf{x})$  betragen, wenn man dort den gelösten Stoff durch Lösungsmittel ersetzen will. Die Differenz in den Elektronendichten zwischen Lösung und Lösungsmittel soll mit  $\Delta \rho(\mathbf{x})$  bezeichnet werden. Innerhalb des Volumens  $v$  gilt

$$\Delta \rho(\mathbf{x}) = \rho_2 - \rho_1(\mathbf{x}), \quad (4)$$

wobei  $\Delta \rho(\mathbf{x})$  null ist, wenn  $\mathbf{x}$  außerhalb von  $v$  liegt.

Die Subtraktion der Lösungsmittelstreuung ist nunmehr äquivalent der Darstellung der Streuintensität des gelösten Moleküls durch die Beziehung

$$\begin{aligned} I_{\text{net}} = I_s - I_o &= \int P_s(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} - \int P_o(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \\ &= \int \Delta P(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (5)$$

wobei

$$\begin{aligned} \Delta P(\mathbf{r}) &= \int_V [\rho_1(\mathbf{x}) + \Delta \rho(\mathbf{x})] [\rho_1(\mathbf{x} + \mathbf{r}) + \Delta \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r})] d\mathbf{x} - \\ &\quad - \int_V \rho_1(\mathbf{x}) \rho_1(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (6)$$

Dies führt zu

$$\begin{aligned} \Delta P(\mathbf{r}) &= \int \rho_1(\mathbf{x}) \Delta \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} + \int \rho_1(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \Delta \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \\ &\quad + \int \Delta \rho(\mathbf{x}) \Delta \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (7)$$

Alle Integrationen erstrecken sich über  $V$ , das als unendlich groß angenommen wird;  $\Delta \rho$  ist jedoch nur innerhalb von  $v$  von Null verschieden. Setzen wir  $\mathbf{u} = \mathbf{x} + \mathbf{r}$ , dann geht der Term

$$\int \rho_1(\mathbf{x}) \Delta \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x},$$

da  $\mathbf{u}$  lediglich eine Hilfsvariable ist, über in

$$\int \rho_1(\mathbf{x} - \mathbf{r}) \Delta \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x}.$$

Daraus folgt schließlich

$$\begin{aligned} \Delta P(\mathbf{r}) &= \int \Delta \rho(\mathbf{x}) \rho_1(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} + \int \Delta \rho(\mathbf{x}) \rho_1(\mathbf{x} - \mathbf{r}) d\mathbf{x} + \\ &\quad + \int \Delta \rho(\mathbf{x}) \Delta \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (8)$$

Außerhalb von  $v$  sind diese Integranden null.  $\Delta P(\mathbf{r})$  muß nun für verschiedene Lösungsmittelmodelle untersucht werden, um festzustellen, wie nahe es der Größe  $P_p(\mathbf{r})$  kommt.

## Das Lösungsmittel gleichförmiger Elektronendichte

Dies ist der einfachste mögliche Fall: Die Elektronendichte des Lösungsmittels besitzt überall den konstanten Wert  $\rho_1$ . Dann gilt

$$\Delta P(\mathbf{r}) = 2(\rho_1 \rho_2 - \rho_1^2) v + \int \Delta \rho(\mathbf{x}) \Delta \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x}. \quad (9)$$

Der erste Term ist unabhängig von  $\mathbf{r}$  und trägt lediglich zu der nicht beobachtbaren Vorwärtsstreuung des Systems bei. Der zweite Term läßt sich in die Form

$$\int (\rho_2 - \rho_1)^2 \sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x}$$

bringen, in der  $\sigma(\mathbf{x})$  den Formfaktor des gelösten Teilchens darstellt, der den Wert null annimmt, wenn  $\mathbf{x}$  außerhalb von  $v$  liegt, und eins beträgt, wenn  $\mathbf{x}$  innerhalb von  $v$  ist. Dies muß deswegen ausdrücklich festgestellt werden, da  $\Delta \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r})$  verschwindet, wenn  $\mathbf{x} + \mathbf{r}$  außerhalb von  $v$  liegt, und der Integrand nur dann von null verschieden ist, wenn sowohl  $\mathbf{x}$  als auch  $\mathbf{x} + \mathbf{r}$  innerhalb von  $v$  liegen. Der Term

$$\int \rho_2^2 \sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} = P_p(\mathbf{r}) \quad (10)$$

stellt in Wirklichkeit nichts anderes als die Autokorrelationsfunktion des gelösten Stoffes dar. Daher ist

$$\Delta P(\mathbf{r}) = 2(\rho_1 \rho_2 - \rho_1^2) v + \left( \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \right)^2 P_p(\mathbf{r}). \quad (11)$$

Abgesehen von einem nicht faßbaren konstanten Term erhält man daher die Partikelstreuung, mit einer Elektronendichtenkonstante multipliziert, die richtigerweise den Wert eins annimmt, wenn  $\rho_1 = 0$ . Das von einem Medium gleichförmiger Elektronendichte  $\rho_1$  umgebene streuende Teilchen verhält sich so, als ob es eine effektive Dichte  $\rho_2 - \rho_1$  besäße und von Vakuum umgeben wäre<sup>6</sup>. Aus diesem Grund gibt die Differenz zwischen der Streuung der Lösung und derjenigen des Lösungsmittels in diesem Fall — abgesehen von einer Korrektur für die effektiven Dichten — in richtiger Weise die Streuung des gelösten Stoffes wieder. Das Lösungsmittel gleichförmiger Elektronendichte liefert jedoch nur beim Winkel  $0^\circ$  eine von null verschiedene Streuung, so daß im Effekt gar keine Lösungsmittelstreuung abzuziehen ist.

Das fluktuierende, aber nicht korrelierte Lösungsmittel

Die Beschränkung auf eine streng konstante Lösungsmittel-Elektronendichte kommt nunmehr in Wegfall,  $\rho_1$  kann innerhalb der Probe von Punkt zu Punkt schwanken. In einer Flüssigkeit unterliegt  $\rho_1$  für

jeden Punkt auch einer zeitlichen Schwankung; das zeitliche Mittel für irgendeinen Punkt ist dem Mittelwert über ein großes Volumen zu einem beliebigen Zeitpunkt äquivalent. Wir können daher schreiben

$$\rho_1(\mathbf{x}) = \langle \rho_1 \rangle + \eta(\mathbf{x}).$$

Hier kennzeichnet  $\langle \rangle$  das räumliche oder zeitliche Mittel. Die Schwankungen sind räumlich nicht miteinander korreliert, so daß

$$\begin{aligned} \langle \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \rangle &= \langle \eta(\mathbf{x}) \rangle \langle \eta(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \rangle = 0; \mathbf{r} \neq 0 \\ \langle \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x}) \rangle &= \langle \eta^2 \rangle \quad ; \mathbf{r} = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Wir wollen zunächst die Terme von  $\Delta P(\mathbf{r})$  untersuchen, die  $\rho_1$  enthalten [Gl. (8)], das sind

$$\int_v \Delta \rho(\mathbf{x}) \rho_1(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} + \int_v \Delta \rho(\mathbf{x}) \rho_1(\mathbf{x} - \mathbf{r}) d\mathbf{x}.$$

Es gilt  $\Delta \rho = \rho_2 - \rho_1 = \rho_2 - \langle \rho_1 \rangle - \eta(\mathbf{x})$ ; durch Einsetzen für  $\Delta \rho$  und Ausmultiplizieren der Glieder folgt daher

$$\begin{aligned} &2 \langle \rho_1 \rangle [\rho_2 - \langle \rho_1 \rangle] v - 2 \langle \rho_1 \rangle \int_v \eta(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \rho_2 \left[ \int_v \eta(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} + \int_v \eta(\mathbf{x} - \mathbf{r}) d\mathbf{x} \right] \\ &- \langle \rho_1 \rangle \left[ \int_v \eta(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} + \int_v \eta(\mathbf{x} - \mathbf{r}) d\mathbf{x} \right] - \int_v \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} - \int_v \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x} - \mathbf{r}) d\mathbf{x}. \end{aligned}$$

Sofern  $v$  genügend groß ist, werden die  $\eta$  enthaltenden Integrale verschwinden; unter Berücksichtigung der Tatsache aber, daß das Experiment in Wirklichkeit eine zeitliche Mittelung durchführt und wir es mit einem flüssigen System zu tun haben, fallen diese Integrale auf jeden Fall weg, da das zeitliche Mittel des Integranden selbst in jedem Punkte null wird. Ein weiteres Moment zu diesem Punkt liefert die Überlegung, daß die örtliche Lage des gelösten Stoffes innerhalb des Lösungsmittels willkürlich ist; man kann sich daher vorstellen, daß sich eine Ausmittelung all dieser Positionen vollzogen hat. In Wirklichkeit hat das Volumen  $v$  den gesamten bestrahlten Bereich durchwandert; jeder Punkt innerhalb von  $v$  stellt folglich eine Stichprobe für das gesamte Volumen  $V$  dar, so daß der Integrand  $\eta$  wiederum verschwindet. Aus ebendenselben Gründen lassen sich die beiden letzten Terme in dem obigen Ausdruck ersetzen durch

$$- [v \langle \eta^2 \rangle \gamma(\mathbf{r}) + v \langle \eta^2 \rangle \gamma(-\mathbf{r})],$$

wobei  $\gamma(\mathbf{r})$  die normierte Elektronendichten-Korrelationsfunktion des Lösungsmittels ist,

$$\gamma(\mathbf{r}) = \langle \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \rangle / \langle \eta^2 \rangle,$$

hierbei ist zu beachten, daß  $\gamma(\mathbf{r})$  als räumliches Mittel über alle  $\mathbf{x}$  definiert ist. Zusammengefaßt ergibt sich dann

$$2 \langle \rho_1 \rangle [\rho_2 - \langle \rho_1 \rangle] v - v \langle \eta^2 \rangle [\gamma(\mathbf{r}) + \gamma(-\mathbf{r})]. \quad (13)$$

Sofern die Fluktuationen nicht miteinander korreliert sind, verschwinden die  $\gamma(\mathbf{r})$ -Terme für  $\mathbf{r} \neq 0$  (keine Korrelation) und werden gleich  $2 v \langle \eta^2 \rangle$  für  $\mathbf{r} = 0$ . Sie liefern daher keinen Beitrag zur Streuintensität. Der andere Term ist dem ersten Glied auf der rechten Seite der Gl. (9) äquivalent; er bewirkt keinen beobachtbaren winkelh abhängigen Beitrag zur Intensitätsdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel.

Es bleibt also noch der letzte Term von  $\Delta P(\mathbf{r})$  in Gl. (8) zur Untersuchung. Entwickelt und mit Hilfe des Formfaktors  $\sigma$  dargestellt lautet er

$$P_p(\mathbf{r}) - \rho_2 \int \rho_1(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} - \rho_2 \int \rho_1(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) dx + \int \rho_1(\mathbf{x}) \rho_1(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x}.$$

Bei Weiterentwicklung nach  $\langle \rho_1 \rangle$  und  $\eta(\mathbf{x})$  und wiederum unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Mittelwert von  $\eta$  verschwindet, vereinfacht er sich unserer Rechnung gemäß zu

$$\left[ \frac{\rho_2 - \langle \rho_1 \rangle}{\rho_2} \right]^2 P_p(\mathbf{r}) + \int \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x}. \quad (14)$$

Abgesehen davon, daß  $\rho_1$  durch  $\langle \rho_1 \rangle$  ersetzt ist, stimmt der erste Term mit demjenigen für ein Lösungsmittel gleichförmiger Elektronendichte überein. Für das zusätzliche Glied läßt sich schreiben<sup>8</sup>

$$\int_{\mathfrak{V}} \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x},$$

wobei  $\mathfrak{V}$  dasjenige Volumen ist, das  $v$  und seinem in seiner Lage um  $\mathbf{r}$  verschobenen „Geist“ gemeinsam ist; innerhalb von  $\mathfrak{V}$  ist  $\sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) = 1$ .  $\mathfrak{V}$  ist eine Funktion von  $\mathbf{r}$ . Das obige Integral hat den Wert  $\mathfrak{V} \langle \eta^2 \rangle \gamma(\mathbf{r})$ . Dieser Term liefert beim unkorrelierten Lösungsmittel keinen Beitrag zur Streuintensität bei beobachtbaren Winkeln, da die *Fourier-Transformierte* von  $\gamma(\mathbf{r})$  gleich null ist.

Aus diesem Grunde folgt, wenn man nur die Glieder berücksichtigt, die beobachtbare Beiträge zur Streuintensität liefern,

$$\Delta P(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\rho_2 - \langle \rho_1 \rangle}{\rho_2} \right]^2 P_p(\mathbf{r}). \quad (15)$$

### Literatur

- <sup>1</sup> O., *Kratky*, Progr. in Biophys. **13**, 105 (1963).
- <sup>2</sup> Siehe z. B. *J. W. Anderegg, W. W. Beeman, S. Shulman* und *P. Kaesberg*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2927 (1955).
- <sup>3</sup> O. *Kratky* und *W. Worthmann*, Mh. Chem. **76**, 263 (1947).
- <sup>4</sup> O. *Kratky, G. Porod* und *A. Sekora*, *ibid.* **78**, 295 (1948).
- <sup>5</sup> O. *Kratky* und *G. Porod*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **68**, 1106 (1949).
- <sup>6</sup> *G. Porod*, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951).
- <sup>7</sup> *R. G. Kirste* und *W. Wunderlich*, Makromol. Chem. **87**, 60 (1965).
- <sup>8</sup> *A. Guinier*, X-Ray Diffraction, Kap. 2. San Francisco: *W. H. Freeman* and Co. 1963.
- <sup>9</sup> *A. Guinier, G. Fournet, C. B. Walker* und *K. L. Yudowitch*, Small-Angle Scattering of X-Rays. New York: Wiley. 1955.

---

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-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner,  
Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder,  
Schweizertalstraße 8-10, A-1130 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21,  
A-1070 Wien

Printed in Austria

hierbei ist zu beachten, daß  $\gamma(\mathbf{r})$  als räumliches Mittel über alle  $\mathbf{x}$  definiert ist. Zusammengefaßt ergibt sich dann

$$2 \langle \rho_1 \rangle [\rho_2 - \langle \rho_1 \rangle] v - v \langle \eta^2 \rangle [\gamma(\mathbf{r}) + \gamma(-\mathbf{r})]. \quad (13)$$

Sofern die Fluktuationen nicht miteinander korreliert sind, verschwinden die  $\gamma(\mathbf{r})$ -Terme für  $\mathbf{r} \neq 0$  (keine Korrelation) und werden gleich  $2 v \langle \eta^2 \rangle$  für  $\mathbf{r} = 0$ . Sie liefern daher keinen Beitrag zur Streuintensität. Der andere Term ist dem ersten Glied auf der rechten Seite der Gl. (9) äquivalent; er bewirkt keinen beobachtbaren winkelahhängigen Beitrag zur Intensitätsdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel.

Es bleibt also noch der letzte Term von  $\Delta P(\mathbf{r})$  in Gl. (8) zur Untersuchung. Entwickelt und mit Hilfe des Formfaktors  $\sigma$  dargestellt lautet er

$$P_p(\mathbf{r}) - \rho_2 \int \rho_1(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} - \rho_2 \int \rho_1(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} + \int \rho_1(\mathbf{x}) \rho_1(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x}.$$

Bei Weiterentwicklung nach  $\langle \rho_1 \rangle$  und  $\eta(\mathbf{x})$  und wiederum unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Mittelwert von  $\eta$  verschwindet, vereinfacht er sich unserer Rechnung gemäß zu

$$\left[ \frac{\rho_2 - \langle \rho_1 \rangle}{\rho_2} \right]^2 P_p(\mathbf{r}) + \int \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x}. \quad (14)$$

Abgesehen davon, daß  $\rho_1$  durch  $\langle \rho_1 \rangle$  ersetzt ist, stimmt der erste Term mit demjenigen für ein Lösungsmittel gleichförmiger Elektronendichte überein. Für das zusätzliche Glied läßt sich schreiben<sup>8</sup>

$$\int_{\mathfrak{B}} \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x},$$

wobei  $\mathfrak{B}$  dasjenige Volumen ist, das  $v$  und seinem in seiner Lage um  $\mathbf{r}$  verschobenen „Geist“ gemeinsam ist; innerhalb von  $\mathfrak{B}$  ist  $\sigma(\mathbf{x}) \sigma(\mathbf{x} + \mathbf{r}) = 1$ .  $\mathfrak{B}$  ist eine Funktion von  $\mathbf{r}$ . Das obige Integral hat den Wert  $\mathfrak{B} \langle \eta^2 \rangle \gamma(\mathbf{r})$ . Dieser Term liefert beim unkorrelierten Lösungsmittel keinen Beitrag zur Streuintensität bei beobachtbaren Winkeln, da die *Fourier-Transformierte* von  $\gamma(\mathbf{r})$  gleich null ist.

Aus diesem Grunde folgt, wenn man nur die Glieder berücksichtigt, die beobachtbare Beiträge zur Streuintensität liefern,

$$\Delta P(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\rho_2 - \langle \rho_1 \rangle}{\rho_2} \right]^2 P_p(\mathbf{r}). \quad (15)$$



Dies ist mit dem für das Lösungsmittel gleichförmiger Elektronendichte erhaltenen Ergebnis identisch: Durch Subtraktion der Lösungsmittelstreuung von derjenigen der Lösung erhält man die Streuung des gelösten Stoffes, der sich so verhält, als hätte er eine effektive Elektronendichte  $\rho_2 - \langle \rho_1 \rangle$  und wäre von Vakuum umgeben. Wie zu erwarten war, verursacht das nichtkorrelierte Lösungsmittel ebenso wie das Lösungsmittel gleichförmiger Elektronendichte keine Streuung bei Winkeln, die größer als  $0^\circ$  sind.

### Das korrelierte Lösungsmittel

Eine Korrelationslänge null ist physikalisch sinnlos; Dichteschwankungen müssen mindestens über eine Länge von der Größe des Durchmesser eines Lösungsmittelmoleküls korreliert sein. Weiters erfordert keines der zuvor besprochenen Modelle wirklich, daß irgendeine *Lösungsmittelstreuung* zu subtrahieren wäre. Ein interessanter Fall und gleichzeitig der allgemeinste, den wir hier besprechen wollen, ist derjenige eines Lösungsmittels, dessen Elektronendichtefluktuationen entsprechend der normierten Korrelationsfunktion  $\gamma(\mathbf{r})$  korreliert sind. Wir wollen wieder  $\Delta P(\mathbf{r})$  betrachten. Unter Verwertung der in den vorstehenden Abschnitten erhaltenen Ergebnisse [Gl. (13) und (14)] folgt

$$\begin{aligned} \Delta P(\mathbf{r}) = & 2 \langle \rho_1 \rangle [\rho_2 - \langle \rho_1 \rangle] v - v \langle \eta^2 \rangle [\gamma(\mathbf{r}) + \gamma(-\mathbf{r})] + \\ & + \left[ \frac{\rho_2 - \langle \rho_1 \rangle}{\rho_2} \right]^2 P_p(\mathbf{r}) + \mathfrak{B} \langle \eta^2 \rangle \gamma(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (16)$$

In einem isotropen Lösungsmittel ist  $\gamma(\mathbf{r})$  lediglich eine Funktion von  $r$ . Der zweite Term nimmt daher den Wert  $-2v \langle \eta^2 \rangle \gamma(r)$  an und liefert einen Beitrag zur Streuintensität. Da die Streuintensität des Lösungsmittels der *Fourier-Transformierten* von  $\gamma(\mathbf{r})$  proportional ist, besitzt dieser Beitrag dieselbe Winkelabhängigkeit wie die Streuintensität des reinen Lösungsmittels. Der erste Term in Gl. (16) trägt nicht zur Streuung bei beobachtbaren Winkeln bei; das letzte Glied beinhaltet die Interferenz zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Da

$$\mathfrak{B} = P_p(\mathbf{r})/\rho_2^2,$$

ist die *Fourier-Transformierte* des letzten Terms in Gl. (16) proportional der Faltung aus der Streuung des Lösungsmittels und dem gelösten Stoff. Im Prinzip ist es möglich,  $\gamma(\mathbf{r})$  und  $\langle \eta^2 \rangle$  für das Lösungsmittel experimentell zu bestimmen.