Monatshefte für Chemie 104, 784—799 (1973)

Durchschußlängenverteilungen und Theorie der Röntgenkleinwinkelstreuung, 2. Mitt.:

Die Durchschußlängenverteilung für ein Rotationsellipsoid* **

Von

Hsin-i Wu

Physics Department, Southeast Missouri State College, Cape Girardeau, Missouri, U.S.A.

und

P. W. Schmidt

Physics Department, University of Missouri, Columbia, Missouri, U.S.A.

(Eingegangen am 1. Februar 1972)

Intersect Distributions and Small Angle X-Ray Scattering Theory, II: The Intersect Distribution for an Ellipsoid of Revolution

The intersect distribution function is useful for studying how the intensity of small angle X-ray scattering is affected by the shape of the particles in a dilute suspension of identical non-interacting colloidal particles with uniform electron density which are suspended in a solvent which also has a constant electron density. An intersect, or chord, is a line which has both ends lying on the boundary surface of the particle. The intersect distribution G (M) is defined so that G (M) d M is the probability that an intersect will have a length between M and M + d M. Previously developed techniques employing concepts from differential and integral geometry have been used to obtain exact expressions for G (M) for an ellipsoid of revolution and an elliptical lamina. The characteristic function is also calculated for an ellipsoid of revolution. The intersect distribution G (M) for an ellipsoid of revolution is used to obtain an asymptotic expression for the scattered intensity for scattering angles in the outer part of the small angle X-ray scattering curve.

Der Einfluß der Partikelgestalt auf die Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung läßt sich anhand der Durchschußlängenverteilungsfunktion untersuchen, wenn die untereinander identischen, nicht miteinander in Wechselwirkung stehenden Partikel, die konstante Elektronenverteilung besitzen, sich

* Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Gefördert von der U.S. National Science Foundation und dem U.S. Department of Defense Project „Themis“.

in einer verd. Suspension in einem Lösungsmittel von ebenfalls konstanter Elektronendichte befinden. Die Durchschußlänge (auch Sehne) ist eine gerade Strecke, deren beide Enden auf der Grenzfläche der Partikel liegen. Die Durchschußlängenverteilungsfunktion G (M) ist so definiert, daß G (M) dM die Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, daß die Durchschußlänge eine Größe zwischen M und M + d M besitzt. Mit Hilfe bereits früher entwickelter Methoden auf Basis der Differential- und Integralgeometrie konnten die exakten Ausdrücke von G (M) für das Rotationsellipsoid und das elliptische Plättchen erhalten werden. Für das Rotationsellipsoid wurde auch die sog. Charakteristische Funktion errechnet. Über die Durchschußlängenverteilung G (M) für das Rotationsellipsoid ist ein asymptotischer Ausdruck für die Streuintensität im Bereich der dem äußeren Teil der Röntgenkleinwinkelstreuungskurve entsprechenden Winkel zugänglich.

Einleitung

Die Röntgenkleinwinkelstreukurven stellen die Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ dar. Sie liefern Informationen über die Dimensionen und die Gestalt kolloidaler Partikel. Für die Interpretation dieser Kurven ist eine gewisse Kenntnis der Beziehungen zwischen Partikelgestalt und Streuintensität notwendig. Dieses Problem ist bereits mehrfach behandelt worden. Mit Hilfe der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist es möglich, immer mehr Informationen aus den Streukurven abzuleiten und das Anwendungsgebiet der Röntgenkleinwinkelstreuungsmethoden zu erweitern.

Das nunmehr zur Verfügung stehende Wissen ermöglicht zwar eine zufriedenstellende Analyse der meisten Streudaten, doch ist der Einfluß der Partikelgestalt auf die Streuintensität so komplex, daß eine vollkommen allgemeine Lösung dieses Problems — zumindest innerhalb der nächsten paar Jahre — außer Reichweite liegen dürfte. Aus diesem Grund ist man gegenwärtig gezwungen, sich auf speziellere Teile dieses Problems zu konzentrieren.

In früheren Arbeiten[1–3] haben wir das Streuverhalten nicht miteinander in Wechselwirkung stehender, statistisch orientierter identischer Partikel mit konstanter Elektronendichte betrachtet, die in einem Lösungsmittel anderer, jedoch konstanter Elektronendichte verteilt sind. Diese Situation ist annähernd bei einer verdünnten Suspension identischer, voneinander unabhängiger Partikel gegeben. Die Annahme einer konstanten Elektronendichte sowohl für das Lösungsmittel als auch für die Partikel ist im Kleinwinkelbereich durchaus gerechtfertigt, da die Röntgenkleinwinkelstreuung nur wenig durch Strukturelemente von der Größe interatomarer Abstände beeinflußt wird[4].

Unter den genannten Voraussetzungen ist die Streuung der Proben proportional der über alle Partikelorientierungen gemittelten Streuung einer Einzelpartikel. Da wir nur an der relativen Änderung der Intensität mit dem Streuwinkel und nicht an ihrem Absolutwert interessiert sind, brauchen wir nur die von einer Einzelpartikel herrührende Streuung zu betrachten.

Für eine einzelne, statistisch orientierte Partikel mit konstanter Elektronendichte ist die gemittelte Streuintensität $I(h)$ gegeben durch[5]

$$I(h) = 4\,\pi\, I_e V \rho^2 \int_0^D \gamma_0(r)\, r^2 \frac{\sin hr}{hr}\, \mathrm{d}r. \tag{1}$$

Hierbei ist $h = 4\,\pi\,\lambda^{-1} \sin(\Theta/2)$, λ die Wellenlänge des Röntgenlichts, I_e die von einem einzelnen Elektron herrührende Streuintensität, V das Partikelvolumen, ρ der Unterschied in der Elektronendichte zwischen Partikel und Lösungsmittel (beide Elektronendichten werden als konstant angenommen), D die Länge der längsten geraden Strecke, die sich innerhalb der Partikel unterbringen läßt (d. h. die größtmögliche Durchschußlänge) und $\gamma_0(r)$ eine Funktion, die, mit $4\,\pi\, r^2\, \mathrm{d}\, r$ multipliziert, die mittlere Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, daß ein Punkt, der sich im Abstandsintervall zwischen r und $r + \mathrm{d}\, r$ von einem innerhalb der Partikel liegenden Punkt befindet, ebenfalls innerhalb der Partikel zu liegen kommt. Die Funktion $\gamma_0(r)$, die als Charakteristische Funktion bezeichnet wird, enthält alle Informationen über Partikelgestalt und -abmessungen, die sich aus Streumessungen entnehmen lassen.

Gemäß Gl. (1) läßt sich die charakteristische Funktion $\gamma_0(r)$ aus $I(h)$ durch eine *Fourier*-Transformation erhalten. Aus diesem Grund ist eine Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Streuung und Teilchengestalt im wesentlichen gleichbedeutend mit einer Betrachtung des Einflusses der Partikelgestalt auf $\gamma_0(r)$.

Porod[6] hat gezeigt, daß sich das Problem oft noch weiter vereinfachen läßt, wenn man eine verwandte Funktion $\mathrm{G}(M)$, die Durchschußlängenverteilung, betrachtet. Eine Durchschußlänge (d. i. Sehne) ist eine Strecke, deren beide Enden auf der das Teilchen begrenzenden Oberfläche liegen.

Die Durchschußlängenverteilungsfunktion $\mathrm{G}(M)$ ist so definiert, daß $\mathrm{G}(M)\,\mathrm{d}M$ die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß die Durchschußlänge eine Größe zwischen M und $M + \mathrm{d}\,M$ besitzt. Die Funktionen $\mathrm{G}(M)$ und $\gamma_0(r)$ enthalten äquivalente Informationen über die Partikelgestalt, da[3]

$$\mathrm{G}(M) = \overline{M}\, \gamma_0''(M) \tag{2}$$

und

$$\gamma_0(r) = \overline{M}^{-1} \int_r^\infty (M - r)\, \mathrm{G}(M)\, \mathrm{d}\, M.$$

Hierin ist $\bar{M}$, die mittlere Durchschußlänge, gegeben durch

$$\bar{M} = -[\gamma_0'(0)]^{-1} = 4\,V/A, \tag{3}$$

wobei A die Oberfläche der Partikel darstellt. Die maximale Durchschußlänge beträgt D, so daß $G(M) = 0$ für $M > D$. Weiters ergibt sich aus Gl. (2), daß für $r \geqslant D$, $\gamma_0(r) = 0$ und $\gamma_0'(r) = 0$ ist. Ebenso folgt aus Gl. (2) auf Grund der Definition von $\bar{M}$, daß $\gamma_0(0) = 1$. (Die Durchschußlängenverteilungsfunktion soll die Normalisierungsbedingung $\int\limits_0^D G(M)\,d\,M = 1$ erfüllen.)

Die Durchschußlängenverteilung ist auch von *Méring* und *Tchoubar*[7] untersucht worden.

In unseren früheren Arbeiten haben wir einige allgemeine Eigenschaften der Durchschußlängenverteilungsfunktion betrachtet und Näherungsausdrücke von $G(M)$ für ebene Plättchen mit glatter, konvexer Begrenzung berechnet[1, 2]. Später[3] verwendeten wir Methoden der Integralgeometrie zur Vereinfachung der Berechnung von $G(M)$ und gelangten zu einem Näherungsausdruck von $G(M)$ für kleines M im Falle eines dreidimensionalen Festkörpers mit glatter, konvexer Begrenzungsfläche.

In der Folge werden wir im Abschnitt II einen exakten Ausdruck von $G(M)$ für ein Rotationsellipsoid berechnen. Nach unserem besten Wissen ist dies der erste exakte Ausdruck von $G(M)$, der mit Hilfe geometrischer Methoden für einen dreidimensionalen Festkörper erhalten wurde, der komplizierter als eine Kugel ist. In Abschnitt III wird die charakteristische Funktion $\gamma_0(r)$ für ein Rotationsellipsoid aus der Gleichung für $I(h)$ entwickelt. Ein ähnliches Verfahren war bereits verwendet worden[2], um das zweidimensionale Analogon von $\gamma_0(r)$ für ein elliptisches Plättchen zu ermitteln. Im Abschnitt IV wird dann die geometrische Methode zur Berechnung von $G(M)$ für ein elliptisches Plättchen herangezogen.

Wir müssen betonen, daß unsere Berechnungen der Durchschußlängenverteilungsfunktion für ein Rotationsellipsoid verhältnismäßig wenig direkten Bezug auf die Analyse von Röntgenkleinwinkel-Streudaten besitzt. Durch bereits veröffentlichte numerische Berechnungen von Intensitätskurven[8–10] steht eine überaus breite Auswahl theoretischer Kurven zum Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zur Verfügung.

Ungeachtet dessen läßt sich unser Ausdruck für $G(M)$, wie wir in Abschnitt V zeigen werden, zur Entwicklung eines Ausdrucks für $I(h)$ heranziehen, der sich vorteilhaft für große Werte von h verwenden läßt. Mit Hilfe dieses Näherungswertes für die Intensität ist eine Ausweitung und Vervollständigung bereits früher veröffentlichter Intensitätsberechnungen möglich.

Der wichtigste Grund, die Durchschußlängenverteilungsfunktion für ein Rotationsellipsoid zu untersuchen, liegt unserer Meinung nach nicht so sehr darin, die Ergebnisse zur Analyse von Daten zu verwenden, sondern er ist eher dadurch gegeben, daß die Berechnungen von $G(M)$ für das Rotationsellipsoid die Wesenszüge des geometrischen Konzepts, die Methoden und auch einige der Schwierigkeiten wiedergeben, die mit den Berechnungen von G (M) verknüpft sind. Die für das Rotationsellipsoid entwickelten Methoden sollten sich auch zur Ermittlung von G (M) für andere Teilchenformen verwenden lassen. Wir sind derzeit mit einigen derartigen Berechnungen beschäftigt.

Die Berechnung von G (M) für das Rotationsellipsoid

Ein Punkt $\mathbf{r}$ auf der Oberfläche eines Rotationsellipsoids läßt sich darstellen durch

$$\mathbf{r} = (a/R)\,[\sin\beta\,(\mathbf{i}\cos\alpha + \mathbf{j}\sin\alpha) + \mathbf{k}\,v^2\cos\beta]; \tag{4}$$

$\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ und $\mathbf{k}$ sind dabei die Einheitsvektoren eines kartesischen Koordinatensystems, in dem die z-Achse die Drehachse des Ellipsoids ist; a ist der Äquatorradius, va ist die halbe Länge der Drehachse und $R = (\sin^2\beta + v^2\cos^2\beta)^{1/2}$.

Die Koordinaten α und β sind so gewählt, daß der nach außen zeigende Einheitsnormalvektor $\mathbf{n}$ im Punkt $\mathbf{r}$ gegeben ist durch

$$\mathbf{n} = \sin\beta\,(\mathbf{i}\cos\alpha + \mathbf{j}\sin\alpha) + \mathbf{k}\cos\beta. \tag{5}$$

Dieses Ergebnis läßt sich aus der Beziehung[11]

$$\mathbf{n} = \frac{(\mathbf{r}_\beta \times \mathbf{r}_\alpha)}{|\mathbf{r}_\beta \times \mathbf{r}_\alpha|}$$

ableiten, in der

$$\mathbf{r}_\alpha = (\partial\,\mathbf{r}/\partial\,\alpha) \text{ und } \mathbf{r}_\beta = (\partial\,\mathbf{r}/\partial\,\beta).$$

Die kartesischen Koordinaten (x, y, z) des Punktes $\mathbf{r}$ genügen der Gleichung

$$\frac{x^2+y^2}{a^2} + \frac{z^2}{v^2a^2} = 1. \tag{6}$$

Die Berechnung von G (M) beginnt mit der Liniendichte[12]

$$\mathrm{d}\,g = \cos\omega\,\mathrm{d}\,A\,\mathrm{d}\,S, \tag{7}$$

wobei $\mathrm{d}\,A$ das Oberflächenelement des Ellipsoids, $\mathrm{d}\,S$ das Flächenelement der Oberfläche einer Einheitskugel mit Mittelpunkt in $\mathbf{r}$ und ω der Winkel zwischen der Sekanten (Durchschußlänge) und der nach *innen* zeigenden Normalen ist.

In Gl. (7) ist $\mathrm{d}\,g$ durch vier Variable ausgedrückt. Zwei von ihnen sind die Koordinaten des Punktes $\mathbf{r}$; zwei legen einen Punkt auf der Kugelfläche fest. Wie in[3] diskutiert wurde, erfordert die Berechnung von G (M), daß eine der im Ausdruck für $\mathrm{d}\,g$ enthaltenen vier Variablen durch M ersetzt wird. Die Durchschußlängenverteilung ist dann durch Mittelung von $\mathrm{d}\,g$ über die anderen drei Variablen erhältlich. Bei diesem

Mittelungsprozeß gibt es manchmal mehr als nur eine Möglichkeit, d G durch M und die anderen drei Variablen auszudrücken. Die Durchschußlängenverteilung G (M) ist die Summe der Mittelwerte von d g für *alle* Lösungen. Nicht immer existieren jedoch Lösungen für alle Werte der drei Variablen, so daß darauf zu achten ist, daß die Mittelung nur über die Bereiche mit definierten Lösungen erstreckt wird.

Es gibt kein strenges Kriterium dafür, welche Variable am vorteilhaftesten durch M zu ersetzen ist. Man kann die für die jeweilige Rechnung bequemste Möglichkeit wählen, wobei lediglich zu beachten ist, daß die Lösung nach Ersatz der Koordinate durch M eindeutig sein muß. Im Rahmen unserer Berechnungen[3] haben wir gefunden, daß sich der Winkel ω bequem durch M ersetzen läßt. Für das Rotationsellipsoid führt dieser Weg jedoch zu Komplikationen in der Rechnung. Hier stellt sich heraus, daß sich der Rechenaufwand stark vereinfacht, wenn man β durch M ersetzt und dann über α und d S mittelt. Im folgenden wollen wir den Weg beschreiben, auf dem sich β durch M ersetzen läßt.

Der Durchschußlängenvektor $\mathbf{M}$ ist darstellbar durch $\mathbf{M} = M\,\boldsymbol{\mu}$; dabei ist $M = |\mathbf{M}|$ und $\boldsymbol{\mu}$ ein Einheitsvektor derselben Richtung wie $\mathbf{M}$. Dann ist $\cos\omega = -(\mathbf{n}\,.\,\boldsymbol{\mu})$. (Das negative Vorzeichen folgt aus der Definition von $\cos\omega$ mit Hilfe der nach innen zeigenden Normalen.)

Weiters gilt[13]

$$\mathrm{d}\,A = |\,\mathbf{r}_\beta \times \mathbf{r}_\alpha\,|\,\mathrm{d}\,\beta\,\mathrm{d}\,\alpha. \tag{8}$$

Bei unserer Berechnung von G (M) in [3], die sich mit den Eigenschaften der Oberfläche in der Nähe eines Punktes $\mathbf{r}$ auf der Oberfläche befaßte, hatten wir gefunden, daß sich für die Ermittlung von d S die nach innen zeigende Normale als die natürlichste Wahl für die z-Achse anbot. Die Orientierung der Achsen in diesem Koordinatensystem ist jedoch willkürlich. Nach einiger Suche fanden wir, daß sich die Berechnung stark vereinfacht, wenn man die z-Achse des sphärischen Koordinatensystems parallel zur Drehachse des Ellipsoids wählt. In diesem Fall läßt sich für den Einheitsvektor $\boldsymbol{\mu}$ schreiben

$$\boldsymbol{\mu} = \sin\nu\,(\mathbf{i}\cos\lambda + \mathbf{j}\sin\lambda) + \mathbf{k}\cos\nu. \tag{9}$$

Aus den Gln. (5), (7), (8) und (9) folgt

$$\mathrm{d}\,g = -\,v^2\,a^2\,R^{-4}\cos\omega\,\sin\beta\,\sin\nu\,\mathrm{d}\,\nu\,\mathrm{d}\,\beta\,\mathrm{d}\,\alpha\,\mathrm{d}\,\lambda, \tag{10}$$

wobei

$$\cos\omega = -\,[\cos\beta\,\cos\nu + \sin\beta\,\sin\nu\,\cos(\alpha - \lambda)].$$

Definitionsgemäß liegen beide Enden der Durchschußlänge auf der Oberfläche. Daher muß auch der Punkt $(\mathbf{M} + \mathbf{r})$ auf der Oberfläche liegen und es gilt

$$\frac{(x + M \sin \nu \cos \lambda)^2 + (y + M \sin \nu \sin \lambda)^2}{a^2} + \frac{(z + M \cos \nu)^2}{v^2 a^2} = 1.$$

Derart folgt aus Gl. (4)

$$\cos \omega = -[\cos \beta \cos \nu + \sin \beta \sin \nu \cos (\alpha - \lambda)] = QR, \tag{11}$$

wobei

$$Q = [M/(2 v^2 a)] T^2$$

$$T^2 = v^2 \sin^2 \nu + \cos^2 \nu. \tag{12}$$

Mit Hilfe der Gln. (11) und (12) wird aus Gl. (10)

$$\mathrm{d}\, g = -v^2 a^2 Q \sin \nu\, (\partial W / \partial \beta)\, \mathrm{d}\, \beta\, \mathrm{d}\, \alpha\, \mathrm{d}\, \nu\, \mathrm{d}\, \lambda; \tag{13}$$

hierin ist $W = (\cos \beta)/R$.

Über die Größe W läßt sich β bequem durch M ausdrücken. Aus der Definition von W folgt, daß $\sin^2 \beta = R^2 (1 - v^2 W^2)$. So muß gemäß Gl. (11) W der quadratischen Gleichung

$$0 = S^2 W^2 + 2 Q \cos \nu\, W + Q^2 - \sin^2 \nu \cos^2 (\alpha - \lambda)$$

genügen, in der

$$S^2 = \cos^2 \nu + v^2 \sin^2 \nu \cos^2 (\alpha - \lambda).$$

Die quadratische Gleichung besitzt die Lösungen

$$W = S^{-2} [-Q \cos \nu \pm (S^2 - v^2 Q^2)^{1/2} \sin \nu \cos (\alpha - \lambda)]. \tag{14}$$

Da $0 \leqslant \beta \leqslant \pi$, ist $\sin \beta \geqslant 0$. Hieraus ergibt sich ein Kriterium dafür, wie viele Lösungen der Gl. (14) möglich sind. Aus den Gln. (11) und (14) folgt

$$\sin \beta = (R/S^2) [-v^2 Q \sin \nu \cos (\alpha - \lambda) \mp (S^2 - v^2 Q^2)^{1/2} \cos \nu].$$

Beide Lösungen können nur dann gleichzeitig positiv sein, wenn

$$v^2 Q^2 \geqslant \cos^2 \nu. \tag{15}$$

Für kleines Q — und daher auch für kleines M — existiert nur eine einzige Lösung und

$$\sin \beta = (R/S^2)[-v^2 Q \sin \nu \cos (\alpha - \lambda) + |\cos \nu| (S^2 - v^2 Q^2)^{1/2}].$$

Wenn M so groß ist, daß $v^2 Q^2 \geqslant \cos^2 \nu$, dann ergibt sich

$$\sin \beta = (R/S^2) [-v^2 Q \sin \nu \cos (\alpha - \lambda) \mp (S^2 - v^2 Q^2)^{1/2} \cos \nu],$$

wobei die Werte von α und λ noch der Einschränkung unterliegen, daß $\cos (\alpha - \lambda) \leqslant 0$.

Die Bedingung $S^2 \geqslant v^2 Q^2$ legt die zulässigen Werte der Variablen für die Berechnung des Mittelwertes von d g fest. Aus der Definition von S^2 folgt, daß $S^2 - v^2 Q^2$ nur dann negativ werden kann, wenn $v^2 Q^2 \geqslant \cos^2 \nu$. Aus diesem Grund können für den Fall, daß nur eine zulässige Lösung existiert, die Variablen α, λ und ν alle nur möglichen Werte annehmen. Sind aber zwei Lösungen möglich, so bestehen stets Beschränkungen hinsichtlich der Werte der Variablen, die für die Berechnung des Mittelwertes von d g zulässig sind.

Aus den Gln. (13) und (14) ergibt sich

$$\mathrm{d}g = - v^2 a^2 (\partial W / \partial M)\, \mathrm{d}M\, \mathrm{d}\alpha \sin\nu\, \mathrm{d}\nu\, \mathrm{d}\lambda =$$
$$= M T^4 / (4 v^2 S^2) \left[\cos\nu \pm \frac{v^2 Q \sin\nu \cos(\alpha - \lambda)}{(S^2 - v^2 Q^2)^{1/2}} \right] \sin\nu\, \mathrm{d}\nu\, \mathrm{d}\lambda\, \mathrm{d}\alpha\, \mathrm{d}M.$$

Durch ein Verfahren analog demjenigen, das zur Gl. (7) in [3] führt, erhält man aus d g die Durchschußlängenverteilungsfunktion. Der sich ergebende Ausdruck lautet

$$\mathrm{G}(M) = \frac{M}{4\pi A v^2} \sum_i \int \mathrm{d}\lambda \int \mathrm{d}u \int \sin\nu\, S^{-2} T^4\, \mathrm{d}\nu \left| \cos\nu \pm \frac{v^2 Q \sin\nu \cos u}{(S^2 - v^2 Q^2)^{1/2}} \right|.$$

Dabei ist $u = \alpha - \lambda$; die Summation erstreckt sich über alle zulässigen Lösungen. Diese Wahl der Variablen bewirkt, daß der Integrand unabhängig von λ ist. Es existieren daher keine Beschränkungen für λ; in allen Fällen gilt $0 \leqslant \lambda \leqslant 2\pi$.

Ist M so klein, daß Gl. (15) nicht mehr erfüllt ist, so gibt es nur eine erlaubte Lösung für W. Hingegen kann u alle Werte zwischen 0 und 2π annehmen, der $\cos u$ enthaltende Term fällt somit bei der Integration über u weg. Für $v^2 Q^2 \leqslant \cos^2 \nu$ gilt daher

$$\mathrm{G}(M) = M/(2 A v^2) \int_0^{\pi} T^4 |\cos\nu| \sin\nu\, \mathrm{d}\nu \int_0^{2\pi} S^{-2}\, \mathrm{d}u = \tag{16}$$
$$= 2\pi M/(v^2 A) \int_0^{\frac{\pi}{2}} T^3 \sin\nu\, \mathrm{d}\nu.$$

Ist M so groß, daß $v^2 Q^2 \geqslant \cos^2 \nu$, dann existieren zwei Lösungen. Bei Ausführung der Integration über λ wie zuvor ergibt sich

$$\mathrm{G}(M) = \frac{M}{2 A v^2} \sum_{i=1}^{2} \int T^4 \sin\nu\, \mathrm{d}\nu \int \left[\frac{v^2 Q \sin\nu \cos u}{(S^2 - v^2 Q^2)^{1/2}} + (-1)^i \cos\nu \right] \frac{\mathrm{d}u}{S^2}.$$

Die u-Integration erstreckt sich über alle u-Werte, für die $\cos u$ nicht negativ ist und für die auch die Bedingung $S^2 \geqslant v^2 Q^2$ erfüllt ist. Bei der Summation heben die $\cos\nu$ enthaltenden Terme einander auf. Da $S^2 = T^2 - v^2 \sin^2 \nu \sin^2 u$, können nur dann reelle Lösungen für alle

Werte von u existieren, wenn $T^2 \geqslant v^2 Q^2$. Diese Bedingung, die sich auch in der Form

$$1 \geqslant (\cos^2 \nu + v^2 \sin^2 \nu) [M/(2 v a)]^2 \tag{17}$$

schreiben läßt, fixiert die Grenzen ν_1 und ν_2 für die Integration über ν.

Diese Grenzen lassen sich bequem mit Hilfe der Funktionen $\text{Max}(x,y)$ und $\text{Min}(x,y)$ ausdrücken, die wie folgt definiert sind

$$\begin{aligned} \text{Max}(x,y) &= x, \text{ wenn } x \geqslant y \\ &= y, \text{ wenn } y \geqslant x \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} \text{Min}(x,y) &= y, \text{ wenn } x \geqslant y \\ &= x, \text{ wenn } y \geqslant x. \end{aligned}$$

Die Größe von D, der maximalen Durchschußlänge, wird durch die Bedingung der Ungleichung (17) festgelegt, die lediglich dann erfüllt sein kann, wenn $M \leqslant D$, wobei D gegeben ist durch $\text{Max}(2va,\ 2a)$. Folglich ist $G(M) = 0$ für $M \geqslant D$.

Aus (17) folgt, daß für $v \geqslant 1$, $\nu_1 = 0$ und $\nu_2 = \text{Min}(\pi/2,\ \nu_0)$, während für $v \leqslant 1$, $\nu_2 = \pi/2$ und $\nu_1 = \text{Max}(0,\ \nu_0)$, wobei

$$\nu_0 = \cos^{-1}\left\{(v/M)\,[(4\,a^2 - M^2)/(1 - v^2)]^{1/2}\right\}.$$

Bei dieser Definition der Grenzen ν_1 und ν_2 wird festgelegt, daß für alle M-Werte, für die ein reeller Wert für ν_0 nach der obigen Gleichung nicht existiert, die als Alternative angegebene Integrationsgrenze verwendet wird.

Für $v^2 Q^2 \geqslant \cos^2 \nu$ läßt sich die Integration über W mit Hilfe der Substitution

$$\sin b = v\,(T^2 - v^2 Q^2)^{-1/2} \sin \nu \sin W$$

ausführen. $G(M)$ nimmt dann für alle M die Form

$$G(M) = 2\pi M/(v^2 A) \int\limits_{\nu_1}^{\nu_2} (\cos^2 \nu + v^2 \sin^2 \nu)^{3/2} \sin \nu \,d\nu \tag{18}$$

an.

Die Charakteristische Funktion

Für ein Rotationsellipsoid ist die Streuintensität $I(h)$ gegeben durch[14]

$$I(h) = \rho^2 V^2 I_e \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\Theta\, I^2 [ha\,(\sin^2\Theta + v^2 \cos^2\Theta)^{1/2}]\,d\Theta. \tag{19}$$

wobei $V = (4\,\pi/3)\,a^3\,v$ das Volumen des Rotationsellipsoids ist und

$I^2(ha)$ eine Größe darstellt, die der von einer Kugel vom Radius a ausgehenden Streuintensität proportional ist. Die Funktion $I^2(ha)$ ist so definiert, daß sie die Eigenschaft $I^2(0) = 1$ besitzt.

Die Intensität $I(h)$ in Gl. (19) ist identisch mit der durch Gl. (1) gegebenen Intensität. Bringt man Gl. (19) in eine der Gl. (1) ähnlichen Form, so läßt sich ein Ausdruck für $\gamma_0(r)$, die Charakteristische Funktion, erhalten.

Setzt man

$$\cos\Theta = (\cos\nu)/T,$$

wobei T ebenso definiert ist wie in Gl. (12), so läßt sich anstelle von Gl. (19) schreiben

$$I(h) = v^{-2}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\nu\, T^3\, I_s(h)\, \mathrm{d}\,\nu. \tag{20}$$

Hierbei ist

$$I_s(h) = [(4\,\pi/3)\, a^3\, v^3\, T^{-3}]^2\, \rho^2\, I_e\, I^2(hav/T).$$

Die Größe $I_s(h)$ ist die Streuintensität, die von einer Kugel vom Radius av/T ausgeht. $I_s(h)$ läßt sich daher durch die Charakteristische Funktion $\gamma_s(r)$ für diese Kugel[15] ausdrücken

$$I_s(h) = 4\,\pi\,\rho^2\, V_s\, I_e \int_0^{2\,av/T} r^2\, \gamma_s(r)\, \frac{\sin hr}{hr}\, \mathrm{d}r. \tag{21}$$

Hierin steht V_s für $(4\,\pi/3)\,(av/T)^3$ und

$$\gamma_s(r) = 1 - (3/2)\,[rT/(2\,av)] + (1/2)\,[rT/(2\,av)]^3.$$

Setzt man Gl. (21) in Gl. (20) ein und vertauscht die Reihenfolge der Integrationen, so kann man mit

$$D = \mathrm{Max}\,(2\,a,\, 2\,va) \quad \text{und}$$

$$\gamma_0(r) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left\{1 - (3/2)\,[rT/(2\,va)] + (1/2)\,[rT/(2\,va)]^3\right\} \sin\nu\, \mathrm{d}\nu \tag{22}$$

$I(h)$ in der Form der Gl. (1) schreiben.

Die Grenzen ν_1 und ν_2 sind bereits definiert worden [Gl. (18)]; lediglich M ist durch r zu ersetzen.

Gl. (22) stellt die Charakteristische Funktion für ein Rotationsellipsoid dar.

Aus Gl. (2) folgt, daß $\mathrm{G}(M) = \overline{M}\,\gamma_0''(M)$. Diese Beziehung läßt sich überprüfen, indem man Gl. (22) differenziert und mit Hilfe von Gl. (3) $\overline{M}$ errechnet. Die Berechnung von $\mathrm{G}(M)$ aus der Charakteristischen Funktion führt also zum selben Ergebnis [Gl. (18)] wie der auf geometrischen Überlegungen basierende Rechenweg. Obwohl der letztere im Prinzip der direktere Weg ist, erweist sich seine Ausführung in der Praxis als langwieriger und schwieriger als die Ermittlung von G (M) aus I (h) und γ_0 (r). Nichtsdestoweniger sind wir der Meinung, daß der in Abschnitt II beschriebene Rechenweg zur Illustration des geometrischen Konzepts und der zur Ermittlung von G (M) notwendigen Methoden bedeutsam ist. Diese Gedanken kommen bei dem zu Gl. (22) führenden Rechenweg nicht zum Ausdruck.

Das elliptische Plättchen

Ein elliptisches Plättchen läßt sich formal dadurch erzeugen, daß man in Gl. (4) $\alpha = 0$ setzt. Aus Gl. (5) folgt dann, daß der Einheitsnormalvektor $\mathbf{n}$ gegeben ist durch $\mathbf{n} = \mathbf{i} \sin\beta + \mathbf{k} \cos\beta$. Weiters ist $\lambda = 0$, da die Durchschußlänge in der Ebene des Plättchens liegen muß. Für das elliptische Plättchen geht die Gl. (11) somit über in

$$\cos(\beta - \nu) = -QR = -\cos\omega, \tag{23}$$

wobei für ω, Q und R dieselben Definitionen gelten wie zuvor.

Im zweidimensionalen Fall läßt sich die Liniendichte ausdrücken[16] durch $\mathrm{d}\,g = |\,\mathrm{d}\,p\,\mathrm{d}\,\phi\,|$. Hier ist $\mathrm{d}\,p$ die Verschiebung in der Ebene in eine Richtung senkrecht zur Durchschußlänge, ϕ der Winkel zwischen dieser Richtung und einer Bezugsachse (siehe Abb. 1 in [3]). Somit ist $\mathrm{d}\,p = \cos\omega\,\mathrm{d}\,t$ ($\mathrm{d}\,t$ ist das Differential der Bogenlänge) und $\cos\omega = -(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\mu})$ wie in Abschnitt II. Da $\mathrm{d}\,p$ die Verschiebung in eine Richtung darstellt, die stets senkrecht zur Durchschußlänge ist, gilt $\mathrm{d}\,\phi = \mathrm{d}\,\nu$ und daher auch $\mathrm{d}\,g = \cos\omega\,\mathrm{d}\,t\,\mathrm{d}\,\nu$. Für eine Kurve in der Ebene ist $\mathrm{d}\,t = [(\mathrm{d}\,x)^2 + (\mathrm{d}\,y)^2]^{1/2}$. Somit ergibt sich aus Gl. (4) mit $\alpha = 0$

$$\mathrm{d}\,t = av^2 R^{-3}\,\mathrm{d}\,\beta$$

und weiters

$$\mathrm{d}\,g = av^2 Q^3 \sec^2(\beta - \nu)\,\mathrm{d}\,\nu\,\mathrm{d}\,\beta = av^2 Q^3\,\mathrm{d}\,\nu\,\mathrm{d}\,w, \tag{24}$$

worin $w = \tan(\beta - \nu)$. Durch Umformen erhält man aus Gl. (23)

$$0 = 1 + w^2 + (v^2 - 1)(\cos\nu - w\sin\nu)^2 - 1/Q^2.$$

Die Lösungen dieser quadratischen Gleichung lauten

$$w = T^{-2}\,[(v^2 - 1)\cos\nu\sin\nu \pm (T^2 Q^{-2} - v^2)^{1/2}].$$

Aus dieser Gleichung läßt sich $\mathrm{d}\,w$ berechnen und in Gl. (24) einsetzen. Für jede der beiden Lösungen ist

$$\mathrm{d}\,g = [M/(4\,v^2\,a)]\,T^{3/2}\,\{1 - T^2\,[M/(2\,va)]^2\}^{-1/2}\,\mathrm{d}\,\nu\,\mathrm{d}\,M. \tag{25}$$

Aus Analogiegründen folgt mit Hilfe der Gln. (2) und (3) aus [3]

$$\mathrm{G}(M) = M/(v^2 a L) \int\limits_{\nu_1}^{\nu_2} T^3 \{1 - T^2 [M/(2 v a)]^2\}^{-1/2} \, \mathrm{d}\nu . \tag{26}$$

Die Grenzen ν_1 und ν_2 sind dabei ebenso definiert wie in Gl. (18), L ist der Ellipsenumfang. Gl. (26) enthält einen Faktor 2, der aus der Summation der beiden identischen Ausdrücke für d g resultiert, die sich aus den beiden Lösungen der quadratischen Gleichung für w ergeben.

Die Gestalt von $I(h)$ für großes h

Nach dreimaliger partieller Integration und mit Hilfe von Gl. (2) sowie unter Berücksichtigung der in Anschluß an Gl. (2) angeführten Eigenschaften von $\gamma_0(r)$ und $\gamma_0'(r)$ läßt sich Gl. (1) in die Form

$$I(h) = \pi I_e A \rho^2 h^{-4} [2 - J(h) - \sum_{i=1}^{n} M_i (\Delta \mathrm{G})_i \cos(h M_i)] \tag{27}$$

bringen, wobei

$$(\Delta G)_i = \lim_{\varepsilon \to 0} [\mathrm{G}(M_i + \varepsilon) - \mathrm{G}(M_i - \varepsilon)]$$

und

$$J(h) = \int\limits_0^D [3\mathrm{G}(M) + M \mathrm{G}'(M)] \cos(hM) \, \mathrm{d}M .$$

Die $(\Delta \mathrm{G})_i$ sind nur für solche Punkte M_i von Null verschieden, für die $\mathrm{G}(M)$ endliche Unstetigkeitsstellen besitzt [für das Rotationsellipsoid ist $\mathrm{G}(M)$ an allen Punkten stetig; alle $(\Delta \mathrm{G})_i$ sind daher Null. Andererseits besitzt $\mathrm{G}(M)$ für eine Kugel vom Radius a eine endliche Unstetigkeitsstelle bei $M = 2a$. Uns sind keine Beispiele unendlicher Unstetigkeitsstellen von $\mathrm{G}(M)$ bekannt].

In der oben angeschriebenen Form ist Gl. (27) exakt gültig. Sie läßt sich als Ausgangspunkt für asymptotische Entwicklungen von $I(h)$ für große h benützen. Wie *Erdélyi* gezeigt hat[17], sind die asymptotischen Entwicklungen von *Fourier*-Integralen wie $J(h)$ in Gl. (27) durch die Eigenschaften des Integranden in der Nähe von $M = 0$ und in der Nähe derjenigen M-Werte bestimmt, für die der Integrand oder seine Ableitungen unstetig sind. Für die asymptotische Entwicklung braucht das Verhalten des Integranden nur in der Nachbarschaft dieser Punkte bekannt zu sein.

Gemäß Gl. (18) wird $\mathrm{G}'(M)$ bei $M = 2va$ und $M = 2a$ sogar dann Unstetigkeitsstellen besitzen, wenn $\mathrm{G}(M)$ selbst in diesen Punkten stetig ist.

In der Nähe von $M = 2a$ und $M = 2va$ läßt sich $G(M)$ zerlegen in $G(M) = G_c(M) + G_d(M)$, wobei $G_c(M)$ entweder Null oder eine Funktion mit einer stetigen ersten Ableitung ist. Nur $G_d(M)$ wird dann zur asymptotischen Entwicklung von $J(h)$ beitragen, so daß $G_c(M)$ nicht ermittelt werden muß.

In der Nähe von $M = 2va$ besitzt $G_d(M)$ die Grenzwerte

$$G_d(M) = \frac{2\pi(2va - M)}{v^2 A(v^2 - 1)} \qquad M \leqslant 2va$$

$$G_d(M) = 0 \qquad M \geqslant 2va$$

Für $v < 1$ und $M \approx 2a$ lauten die Näherungsformen von $G_d(M)$

$$G_d(M) = \frac{4\pi v^2 a^{1/2}}{A}\left[\frac{2a - M}{1 - v^2}\right]^{1/2} \qquad M \leqslant 2a$$

$$G_d(M) = 0 \qquad M \geqslant 2a$$

Für $v \geqslant 1$ und $M \approx 2a$ sind die entsprechenden Näherungsausdrücke von $G_d(M)$ gegeben durch

$$G_d(M) = -\frac{4\pi v^2 a^{1/2}}{A}\left[\frac{M - 2a}{v^2 - 1}\right]^{1/2} \qquad M \geqslant 2a$$

$$G_d(M) = 0 \qquad M \leqslant 2a$$

Das *Erdélyi*-Theorem für die asymptotische Entwicklung von *Fourier*-Integralen[17] zeigt, daß die führenden Terme in der asymptotischen Entwicklung von $J(h)$ in Gl. (27) sich von $G'(M)$ herleiten. Die Grenzform der asymptotischen Entwicklung von $I(h)$ lautet dann

$$I(h) = \pi I_e \rho^2 h^{-4}\left[2A + \frac{4\pi^{3/2} v^2 a^2 \cos(2ha + \gamma)}{|1 - v^2|^{1/2}(ha)^{1/2}} + \frac{8\pi a^2}{(v^2 - 1)}\frac{\sin(2hva)}{(2hva)}\right], \tag{28}$$

worin

$$\gamma = \frac{v - 1}{|v - 1|}\frac{\pi}{4}.$$

Die asymptotische Entwicklung [Gl. (28)] läßt sich nicht anwenden, wenn $v = 1$.

Diskussion

Das zur Berechnung von $G(M)$ für das Rotationsellipsoid angewendete Verfahren veranschaulicht den Typus der geometrischen Berechnung, die notwendig ist, um $G(M)$ für eine Partikel mit einer glatten konvexen Grenzfläche zu erhalten. Zunächst wird ein Ausdruck abgeleitet, in dem d g durch vier Koordinaten dargestellt ist, von denen zwei einen Punkt auf der Oberfläche kennzeichnen, während die anderen beiden die Orientierung der Durchschußlänge festlegen. Nach unserer Erfahrung lassen sich die Koordinaten α und β, die gemäß Gl. (5) die Orientierung des Einheitsnormalvektors $\mathbf{n}$ bestimmen, bequem handhaben. Ihre Nützlichkeit ist möglicherweise mit der Tatsache verbunden, daß die Eigenschaften der Oberfläche mit dem Einheitsnormalvektor $\mathbf{n}$ enger als mit dem Positionsvektor $\mathbf{r}$ verknüpft sein dürften.

Unsere Berechnungen an Rotationsellipsoiden und elliptischen Plättchen lassen vermuten, daß sich — zumindest dann, wenn M nicht klein ist — die Orientierung der Durchschußlänge bequemer durch die Koordinaten ν und λ als durch die in [3] verwendeten Koordinaten ν und ϕ ausdrücken läßt.

Hat man auf diese Weise einen Ausdruck für d g erhalten, so ist es als nächstes für die Berechnung von G (M) erforderlich, eine Gleichung zu finden, die die Durchschußlänge M durch dieselben vier Variablen ausdrückt, die zur Darstellung von d g verwendet worden waren. Eine dieser Variablen wird dann durch M ersetzt und die Liniendichte d g über alle drei anderen Variablen gemittelt. Zumindest bei Rotationsellipsoiden und Ellipsen dürfte β diejenige Koordinate sein, die sich am bequemsten durch M ersetzen läßt.

Die Wahl der Koordinaten für die Berechnung von G (M) erfordert große Sorgfalt. Die Berechnung der Mittelwerte ist gewöhnlich recht kompliziert; werden die Variablen nicht günstig gewählt, so kann sie sich extrem schwierig gestalten oder sogar ganz unmöglich erscheinen.

Die Gln. (18) und (26) für G (M) und die Gl. (22) für γ_0 (r) gelten exakt. Das Integral in Gl. (18) läßt sich zwar auch durch elementare Funktionen ausdrücken; die Wirkungsweise des Mittelungsverfahrens tritt allerdings klarer zutage, wenn der Ausdruck in der Form des Integrals belassen wird.

Für das Rotationsellipsoid (nicht aber für die ebene Ellipse), solange die Integrationsgrenzen nicht von M abhängen, ist G (M) proportional M. Im Moment sehen wir uns außerstande, eine Voraussage zu treffen, ob diese Beziehung für viele andere Grenzflächen Gültigkeit besitzt.

Unsere Ausdrücke für G (M) und γ_0 (r) für kleines M sind dem von *Kirste* und *Porod*[18] erhaltenen Ausdruck für γ_0 (r) äquivalent. Ein für alle M gültiger Ausdruck von G (M) ist unseres Wissens für das Rotationsellipsoid bisher nicht veröffentlicht worden.

Ein zweidimensionales Analogon des in Abschnitt III beschriebenen Rechenverfahrens war bereits früher zur Berechnung eines äquivalenten Ausdrucks von G (M) für ein elliptisches Plättchen herangezogen worden[19].

Mit Hilfe von Gl. (18) ist eine Berechnung der höheren Ableitungen von G (M) in der Nähe der Punkte möglich, an denen G′ (M) unstetig ist. Diese höheren Ableitungen können zur Berechnung weiterer Terme in der asymptotischen Entwicklung von I (h) dienen.

Wie am Schluß von Abschnitt V erwähnt wurde, ist die asymptotische Entwicklung [Gl. (28)] nicht auf sphärische Partikel, für die $v = 1$ ist, übertragbar. Darüber hinaus wird die Entwicklung dann keine brauchbare Näherung für I (h) liefern, wenn v nur wenig von 1 verschieden ist.

Ein alternativer asymptotischer Ausdruck für I (h) wurde in [10] für das Rotationsellipsoid entwickelt. Zum Zweck numerischer Berechnungen kann diese Gleichung in vielen Fällen der Gl. (28) überlegen sein. Des öfteren ist mit Hilfe der einen oder der anderen asymptotischen Entwicklung eine Ausweitung früher veröffentlichter Berechnungen von I (h) für Rotationsellipsoide möglich[8, 9]. Die asymptotischen Entwicklungen lassen sich vorteilhafterweise besonders leicht im Bereich hoher h-Werte verwenden, in dem die Berechnung der Intensität durch Potenzreihen oder konventionelle numerische Integration schwierig ist.

Während die Ausdrücke für G (M) auch für die numerische Berechnung der Streuintensität von Nutzen sein können, wollen wir feststellen, daß — dies trifft zumindest für uns zu — die Untersuchung von G (M) und seiner Eigenschaften vor allem deswegen von Interesse ist, weil dadurch klar wird, auf welche Weise G (M) durch die Gestalt und andere Eigenschaften der Partikelgrenzfläche beeinflußt wird. So läßt sich z. B. die Kenntnis des Verhaltens von G (M) für kleine M und an Stellen, wo seine erste Ableitung unstetig ist, zur Entwicklung eines allgemeinen asymptotischen Ausdrucks von I (h) für Partikel mit beliebiger Gestalt verwenden. Darüber hinaus kann die Rechentechnik, die bei der Untersuchung exakter und näherungsweiser Ausdrücke von G (M) für verschiedene einfache Teilchenformen entwickelt wurde, insofern von Wert sein, als sie die weiteren Untersuchungen allgemeiner Eigenschaften der Durchschußlängenverteilung in die richtige Richtung zu lenken vermag.

Würdigung

Wir halten es in der vorliegenden, Prof. *Kratky* gewidmeten Abhandlung für besonders angebracht, die vielen theoretischen Untersuchungen auf dem Gebiet der Röntgenkleinwinkelstreuung zu würdigen, die an Prof. *Kratky*s Institut an der Universität Graz ausgeführt worden sind. Im besonderen wollen wir die Arbeiten von Prof. *G. Porod* erwähnen, der als erster die Bedeutung des Konzepts der Durchschußlängenverteilung erkannte.

Übersetzt von Dr. *O. F. Olaj*, Wien

Literatur

[1] *P. W. Schmidt*, J. Math. Phys. **8**, 475 (1967).

[2] *H. Wu* und *P. W. Schmidt*, J. Math. Phys. **9**, 2237 (1968).

[3] *H. Wu* und *P. W. Schmidt*, J. Appl. Cryst. **4**, 224 (1971).

[4] *A. Guinier, G. Fournet, C. B. Walker* und *K. L. Yudowitch*, Small Angle Scattering of X-Rays, S. 4. New York: J. Wiley. 1955.

[5] Ref.[4], S. 7—16.

[6] *G. Porod*, in: Small Angle X-Ray Scattering (*H. Brumberger*, Hrsg.), S. 1—15. New York-London-Paris: Gordon and Breach.

[7] *J. Méring* und *D. Tchoubar*, J. Appl. Cryst. **1**, 153 (1968).

[8] *G. Porod*, Acta Phys. Austriaca **2**, 255—290 (1949).

[9] *A. G. Malmon*, Acta Cryst. **10**, 639 (1957).

[10] *P. W. Schmidt* und *R. Hight, Jr.*, J. Appl. Phys. **30**, 866 (1959).

[11] *D. J. Struik*, Differential Geometry, Gl. 3—2, S. 62. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley. 1950.

[12] Ref.[3], S. 226.

[13] Ref.[11], S. 62—3.

[14] Ref.[4], S. 19.

[15] Ref.[4], S. 15.

[16] Ref.[3], S. 225.

[17] *A. Erdélyi*, Asymptotic Expansions, S. 49—50. New York: Dover Publ. Co. 1956.

[18] *R. G. Kirste* und *G. Porod*, Kolloid Z. **184**, 6 (1962).

[19] Ref.[2], Gl. 55.