

Beugungsmikroskopie polydisperser Systeme

I. Interferenztheorie eines Haufwerks globulärer Partikel

Von D. JOERCHEL

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem
(Z. Naturforsch. 12 a, 123–140 [1957]; eingegangen am 3. Dezember 1956)

Die Analogie zwischen RÖNTGEN- und lichtoptischen FRAUNHOFERSCHEN Beugungsdiagrammen wird dazu benutzt, die RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung von Systemen regellos verteilter globulärer Partikel mit MAXWELL-artiger Größenstatistik zu untersuchen. Für den zweidimensionalen Fall von Kreisscheiben wird die HOSEmannsche Interferenztheorie polydisperser Haufwerke derart erweitert, daß die Streuformeln sowohl die sog. kontinuierliche Kleinwinkelstreuung („Festkörper vom Gastyp“) zu beschreiben vermögen, die mit wachsendem Streuwinkel monoton abnimmt, als auch die diskontinuierliche Kleinwinkelstreuung („Festkörper vom Flüssigkeitstyp“), solange höchstens ein diffuses Flüssigkeitsmaximum auftritt. Der Grenzfall, nämlich das Auftreten einer horizontalen Wendetangente im Streubild, ist dadurch ausgezeichnet, daß im III-(II-)Dimensionalen die Polydispersität der Bausteine gleich ihrer Packungsdichte (plus 0,1) ist.

Unter Beugungsmikroskopie werden Aufnahme und hypothesenfreie Auswertung FRAUNHOFERSCHER Beugungsbilder verstanden. Beschreibt man die Struktur eines Beugungsdiaphragmas durch die Ortsfunktion der Transparenz, erhält man als Beugungsamplitude die FOURIER-Transformierte der Transparenzfunktion¹. Verwendet man als Beugungsdiaphragmen Modelle, die aus einer großen Anzahl verschieden großer „Bausteine“ (z.B. Kreise) bestehen, dann lassen sich aus dem Beugungsbild dieser Struktur gewisse statistische Aussagen gewinnen, die man bei einer direkten lichtoptischen Vergrößerung nur durch mühsames Ausmessen und Auszählen erhalten könnte. Dazu gehören Parameter der Bausteingrößenstatistik, bevorzugt vorkommende Abstände zwischen den Partikeln oder Schwankungen der Identitätsperiode bei kristallinen Stoffen. Eine besondere Bedeutung gewinnt die Methode daher im Hinblick auf Probleme der RÖNTGEN-Strukturanalyse. Zwar ist der physikalische Vorgang bei der Streuung von RÖNTGEN-Strahlen durch ein Präparat ein anderer als bei der optischen Beugung, die Streuamplitude hängt jedoch auch hier über die EWALDSche² Konstruktion eng mit der FOURIER-Transformierten der Elektronendichteverteilung des Präparats zusammen. Sieht man vom Polarisationsfaktor und dem durchdringenden Anteil des RÖNTGEN-Primärstrahls ab, dessen Analogon im lichtoptischen Falle nicht auftritt, entsprechen sich beide Arten von

Beugungsbildern völlig, wenn man die Transparenzfunktion der Elektronendichteverteilung einer zweidimensionalen Struktur gleichsetzt. Eine Umrechnung auf die Streuung an dreidimensionalen Systemen, für die kein lichtoptisches Analogon existiert, ist im Rahmen der hier zugrunde liegenden geometrischen Interferenztheorie leicht möglich. Die Beugungsmikroskopie ist daher ein interessantes Hilfsmittel, Fragen der RÖNTGEN-Strukturanalyse an Hand zweidimensionaler Modelle zu untersuchen.

Die Idee lichtoptischer Analogversuche ist nicht neu. So hat 1931 bereits PRINS³ regellos auf einer Glasplatte verteilte Samenkörner als zweidimensionales Flüssigkeitsmodell benutzt und die Beugungsbilder solcher Strukturen diskutiert. BRAGG, HANSON u. a.⁴ verwendeten nach dem photographischen „Fliegenaugenprozeß“ hergestellte periodische Strukturen, TAYLOR u. a.⁵ in Messingblech oder Karton gestanzte Lochanordnungen als Beugungsmodelle zur Untersuchung spezieller kristallographischer Probleme.

Hier soll ein Komplex des z. Zt. noch umstrittenen Gebietes der sog. RÖNTGEN-Kleinwinkelstreuung behandelt werden.

Dieses Streuphenomen, das zuerst in den Jahren 1930–1934 an hochpolymeren und kolloiden Präparaten beobachtet wurde⁶, röhrt bekanntlich von Inhomogenitäten des durchstrahlten Systems in kolloiden Dimensionen her, die dem 10–100-fachen der RÖNTGEN-Wellenlänge entsprechen. Rein phäno-

¹ R. HOSEmann u. D. JOERCHEL, Z. Phys. 138, 209 [1954].

² P. P. EWALD, Ann. Phys., Lpz. 54, 519 [1917]; Proc. Phys. Soc., Lond. 52, 167 [1940].

³ J. A. PRINS, Naturwiss. 19, 435 [1931].

⁴ L. BRAGG, Z. Krist. 70, 475 [1929]; A. W. HANSON u. H. LIPSON, Acta Cryst. 5, 145 [1952].

⁵ C. A. TAYLOR, H. LIPSON u. R. M. HINDE, Acta Cryst. 4, 261 u. 458 [1951].

⁶ P. KISHNAMURTI, Indian J. Phys. 5, 473 [1930]; H. MARK, Physik und Chemie der Zellulose, Berlin 1932, S. 139; B. E. WARREN, J. Chem. Phys. 2, 551 [1934].



menologisch kann man zwischen „kontinuierlicher“ und „diskontinuierlicher“ Kleinwinkelstreuung unterscheiden, je nachdem die Intensität mit wachsendem Streuwinkel monoton abfällt oder aber ein, selten mehrere diffuse Nebenmaxima aufweist. Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß die Kleinwinkelstreuung „hinreichend verdünnter Systeme“, in denen die Abstände der kolloiden Teilchen groß gegen ihre Ausdehnung sind, als interferenzfreie Superposition der Beugungsbilder der einzelnen Partikel aufzufassen ist. Man spricht dann von einer „reinen Partikelstreuung“. Mehrere Verfahren wurden angegeben, aus dieser Streukurve Aufschluß über Größe und unter Umständen auch über Gestalt der Teilchen zu erhalten.

Dagegen gehen die Ansichten auseinander, inwieviel bei dichter gepackten Systemen interpartikuläre Interferenzen eine Rolle spielen oder nicht, und wie diskontinuierliche Streukurven ausgewertet werden können. Eine Reihe von Forschern hält, ausgehend von den GUINIERSCHEN⁷ Überlegungen, bei kontinuierlicher Kleinwinkelstreuung die Komponente der reinen Partikelstreuung für dominierend und betrachtet Phasenbeziehungen zwischen den Teilchen nur als eine vernachlässigbare Korrektur (sog. „Flüssigkeitskomponente“).

Insbesondere haben HOSEmann⁸, SHULL und ROESS⁹ für diese Fälle Verfahren angegeben, mittlere Teilchengröße und mittlere Schwankung der Radientastistik (Polydispersität) zu berechnen. Darüber hinaus hat HOSEmann¹⁰ in seiner Interferenztheorie der polydispersen Haufwerke durch Abschätzung der Flüssigkeitskomponente errechnet, daß immer, wenn die Polydispersität der Teilchen größer als ihre Packungsdichte ist, ein von ihm angegebenes Auswertverfahren nach reiner Partikelstreuung zum Ziele führt.

Andere Forscher, insbesondere KRATKY¹¹ und POROD¹², messen dagegen dem Einfluß der räumlichen Anordnung der Teilchen auf das Streubild wesentliche Bedeutung bei.

⁷ A. GUINIER, J. Chim. Phys. **40**, 133 [1943]; Thes. Ser. A, Nr. 1854 [1939], Univ. Paris.

⁸ R. HOSEmann, Z. Phys. **113**, 751 [1939]; **114**, 133 [1939]; Z. Elektrochem. **46**, 535 [1940].

⁹ C. G. SHULL u. L. C. ROESS, J. Appl. Phys. **18**, 295 u. 308 [1947].

¹⁰ R. HOSEmann, Kolloid Z. **117**, 13 [1950]; **119**, 130 [1950].

¹¹ O. KRATKY u. G. POROD, J. Coll. Sci. **4**, 35 [1949].

¹² G. POROD, a) Z. Naturforschg. **4a**, 401 [1949]; b) Kolloid Z. **124**, 83 [1951]; **125**, 51 [1952].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es,

1. die Theorie der polydispersen Haufwerke für den zweidimensionalen Fall von Kreisscheiben durch konsequente Berücksichtigung der Flüssigkeitskomponente derart zu erweitern, daß durch sie auch die diskontinuierliche Kleinwinkelstreuung mit einem Flüssigkeitsmaximum beschrieben werden kann;
2. (s. Anm.¹³) lichtoptische Beugungsversuche an geeigneten zweidimensionalen Modellen durchzuführen;
3. aus den Streuformeln zweckmäßige Auswertverfahren zu entwickeln und die danach aus dem Beugungsbild gewonnenen Strukturparameter mit den wahren, durch Auszählung aus dem Modell erhaltenen zu vergleichen, bzw. zu untersuchen, inwieviel beim Auftreten eines Flüssigkeitsmaximums die Auswertung nach bekannten Verfahren, die diesen Effekt vernachlässigen, verfälscht wird und daher zu modifizieren ist;
4. die Ergebnisse und die gewonnenen Verfahren auf den dreidimensionalen Fall umzurechnen.

Es wird sich zeigen, daß die Theorie der polydispersen Haufwerke, durch experimentelle Beugungsbilder veranschaulicht und auf ihre Richtigkeit geprüft, den Übergang zwischen einem völlig den Gasinterferenzen (DEBYE¹⁴) entsprechendem Streuphenomen und typischen Streukurven zu beschreiben gestattet, wie sie Flüssigkeiten (ZERNIKE und PRINS¹⁵, DEBYE und MENKE¹⁶) erzeugen. RILEY¹⁷ unterscheidet, je nachdem das eine oder andere Streubild beobachtet wird, zwischen „Festkörpern vom Gastyp“ und „vom Flüssigkeitstyp“.

§ 1 — § 4. Die Streuformel

§ 1. Die allgemeine Streuformel für polydisperse Systeme

Die grundlegenden Arbeiten von DEBYE und MENKE¹⁶ sowie ZERNIKE und PRINS¹⁵ haben gezeigt, wie die Streubilder von Flüssigkeiten und amorphen

¹³ Die Punkte 2 bis 4 werden in Teil II behandelt: D. JOERCHEL, Z. Naturforschg. **12a**, [1957], im Druck; im folgenden mit II zitiert.

¹⁴ P. DEBYE, Ann. Phys., Lpz. **46**, 809 [1915]; Phys. Z. **28**, 135 [1927].

¹⁵ F. ZERNIKE u. J. A. PRINS, Z. Phys. **41**, 184 [1927].

¹⁶ P. DEBYE u. H. MENKE, Erg. techn. Röntgenkd. **2**, 1 [1931].

¹⁷ D. P. RILEY, Proc. Conf. Ultraf. Struct. Coals and Cokes, B.C.U.R.A., London 1944, S. 232.

Festkörpern unter Berücksichtigung der räumlichen Anordnung der Teilchen durch eine Abstandsstatistik $P(r)$ erklärt werden können. Bei der Behandlung polydisperser Systeme tritt in zweifacher Hinsicht eine Komplikation auf: 1. Man hat eine Statistik $H(x)$ der Partikelradien x zu berücksichtigen, und 2. muß für jede Kombination zweier Bausteinarten mit den Radien x und y eine partielle Ab-

standsstatistik $P_{xy}(r)$ angenommen werden, die außerdem mit der Partikelgrößenverteilung gekoppelt ist, da in der Umgebung kleiner Bausteine auch kleine Abstände bevorzugt auftreten.

Unter Beachtung dieser Forderungen haben HOSEMAN 10 und FOURNET 18 als Erweiterung der ZERNIKE-PRINS-Formel folgenden Ausdruck angegeben 19:

$$I(u) - I_V(u) = \bar{N} \int_0^\infty H(x) F_x^2(u) dx - \frac{\bar{N}}{v_r} \int_0^\infty \int_0^\infty H(x) H(y) F_x(u) F_y(u) \beta_{xy}(u) \cdot dx dy \quad (1)$$

$$\text{mit } \beta_{xy}(u) = \int_0^\infty [1 - P_{xy}(r)] \frac{\sin u r}{u r} 4 \pi r^2 dr = \tilde{\mathcal{F}}[1 - P_{xy}(r)]. \quad (2)$$

Es bedeuten:

r = Radiusvektor im physikalischen Raum. Wegen der Kugelsymmetrie tritt nur der Absolutbetrag des Ortsvektors auf.

$u = \frac{4\pi\vartheta}{\lambda}$ das 2π -fache des Betrages des reziproken Ortsvektors b im FOURIER-Raum. 2ϑ = Streuwinkel; λ = Wellenlänge.

x, y = Radien der Bausteine; $H(x), H(y)$ ihre zahlenmäßigen Häufigkeiten; $F_x(u), F_y(u)$ ihre Strukturamplituden.

$P_{xy}(r)$ = die Partialabstandsstatistik vom Schwerpunkt einer Bezugspartikel mit dem Radius x zu den Schwerpunkten aller Partikel, die den Radius y haben.

v_r = das mittlere von einer Partikel samt ihrer Umgebung beanspruchte Volumen (nach HOSEMAN 10 „Sphärenvolumen“).

N = mittlere Teilchenzahl im durchstrahlten Volumen V .

$I_V(u)$ ist die Volumstreung. Sie tritt praktisch nur bei experimentell nicht mehr beobachtbaren kleinsten Winkeln auf und wird meistens vernachlässigt (vgl. § 7).

Der erste Summand auf der rechten Seite von Gl. (1) ist die Komponente der reinen Partikelstreuung, im folgenden mit I_P bezeichnet. Der zweite Summand ist die sog. Flüssigkeitskomponente I_F und enthält als charakteristisches Glied den Partialwirkungsbereichsfaktor β_{xy} (HOSEMAN 10), das ist die FOURIER-Transformierte (Symbol $\tilde{\mathcal{F}}$) der Abstandsfunction $[1 - P_{xy}(r)]$. Sie zu berechnen, ist der Hauptpunkt dieser Arbeit (vgl. § 8).

Im Grenzfall monodisperser Systeme wird $H(x)$ eine Punktfunktion, und man erhält mit $x=y$ die bekannte Formel 15

$$I(u) - I_V(u) = \bar{N} F^2(u) \left[1 - \frac{\beta(u)}{v_r} \right]. \quad (1a)$$

$\beta(u)$ wird nach HOSEMAN 12 Wirkungsbereichsfaktor, nach GUINIER 20 und FOURNET 18 „Störvolumen“ genannt.

Für jede $P_{xy}(r)$ -Statistik gelten die gleichen Definitionen und Bedingungen wie für die DEBYESche a priori Wahrscheinlichkeit: 1. Der räumlichen Isotropie des Systems wegen ist sie kugelsymmetrisch; 2. innerhalb des Undurchdringlichkeitsbereiches zweier Partikel, gegeben durch die Summe der Radien $x+y$, hat sie den Wert 0; 3. außerhalb jenes Bereiches (nach HOSEMAN 10 „Wirkungsbereich“), in dem sich irgendwelche Nahordnungseffekte auswirken, die mathematisch zu beschreiben oder experimentell zu ermitteln das entscheidende Problem ist, hat sie ihren konstanten Endwert 1 erreicht, d. h., alle Teilchenabstände sind gleichwahrscheinlich; 4. das Volumintegral über die Gesamtabstandsstatistik muß einer allgemeinen Forderung genügen [siehe Gl. (3)]; 5. zählt man, ein beliebiges Teilchen der Sorte mit dem Radius x als Bezugspartikel wählend, die Abstände zu allen Schwerpunkten der Teilchen mit dem Radius y aus, soll sich jedesmal dieselbe P_{xy} -Statistik ergeben; 6. da diese Voraussetzung sicher nicht für Bezugspartikel gilt,

¹⁸ G. FOURNET, Bull. Soc. Franc. Min. et Crist. **74**, 39 [1951].

¹⁹ Primärintensität und Polarisationsfaktor, die bei unseren Betrachtungen nicht interessieren, werden gleich 1 gesetzt.

²⁰ A. GUINIER u. G. FOURNET, Small-Angle Scatt. of X-Rays, New York 1955.

deren Abstand zum Systemrand kleiner als ihr Wirkungsbereich ist, muß das Systemvolumen hinreichend groß gegen jeden Partialwirkungsbereich vorausgesetzt werden, damit störende Randeffekte vernachlässigbar sind.

Einen interessanten Ausdruck liefert die Streuformel (1) für verschwindenden Streuwinkel. Wie man sofort erkennt, tritt für $u=0$ das Volumintegral über $[1-P(r)]$ auf, wobei im polydispersen Fall unter P die Gesamtstandsstatistik verstanden werden muß. Bereits ZERNIKE und PRINS¹⁵, später viele andere Forscher — es sei besonders auf die Arbeiten von FOURNET und GUINIER²¹ hingewiesen — haben auf Grund allgemeiner statistischer Betrachtungen folgenden Wert dafür errechnet:

$$\frac{1}{v_r} \int [1 - P(r)] dv = 1 - \frac{\bar{N}^2 - \bar{N}^2}{\bar{N}} = 1 - \delta. \quad (3)$$

Damit lautet die Intensitäts-Nullbedingung:

$$\begin{aligned} I(0) - I_V(0) &= \bar{N} (\bar{v}^2 - \bar{v}^2) + \bar{v}^2 (\bar{N}^2 - \bar{N}^2) \\ &= \bar{N} \Delta^2 v + \bar{v}^2 \bar{N} \delta. \end{aligned} \quad (4)$$

Dabei bedeutet v das Volumen eines Bausteins. Im monodispersen Fall verschwindet der erste Summand, während der zweite im Falle idealer Mischkristalle Null wird. Gewöhnlich erscheint an Stelle von v allgemeiner die Zahl der Elektronen in einem Teilchen. In unseren Betrachtungen ist sie immer proportional dem Partikelvolumen (bzw. der streuenden Kreisfläche) angenommen. Gl. (3) entspricht dann völlig der von HOSEMAN und BONART²² abgeleiteten Beziehung für nichtkristalline Substanzen. Auch in der Theorie des idealen Parakristalls (HOSEMAN²³) tritt diese Beziehung auf.

Die Größe δ , der der zweite Summand in (3) proportional ist, stellt ein Maß für die Unordnung des Systems dar und liegt bei Abwesenheit von Überstrukturen zwischen 0 und 1. Die beiden Grenzfälle sind der ideale Kristall ($\delta=0$) und das ideale Gas ($\delta=1$).

δ läßt sich jedoch noch, ohne Verwendung der Bausteinzählungen und ihren Schwankungen, physikalisch anschaulicher beschreiben. In Fortsetzung statistischer Überlegungen, die FOURNET¹⁸ in seiner Dissertation anstellt, hat BONART²⁴ folgenden guten Näherungsausdruck errechnet, der der Beziehung (3)

äquivalent ist:

$$\delta = 1 - v_a/v_r; \quad (5)$$

v_a ist der im System vorhandene kleinste kugelförmige Bereich eines Bausteins samt seiner Umgebung, der gerade noch von Nachbarbausteinen berührt wird, v_r der mittlere Wert des „Sphärenvolumens“, der auch in (1) auftritt. In Systemen mit regelloser Bausteinanordnung ist $v_a=v$, dem Bausteinvolumen selber, denn irgendwo werden sich zwei Partikel berühren. Damit gilt für die von uns betrachteten Systeme:

$$\delta = 1 - v/v_r; \quad v/v_r = \varepsilon^3 = \text{Packungsdichte.} \quad (6)$$

Diesen einfachen Zusammenhang mit der Packungsdichte (dem Verhältnis aller streuenden Volumina zum Gesamtvolumen des Systems) werden wir später benutzen.

Die Beziehung (6) kann man als Definition für eine „ideal regellose Verteilung“ auffassen.

Im polydispersen Fall müßte eine bei großen Packungsdichten notwendige Korrektur zu (6) eingeführt werden, da zwar bei hinreichend großer Polydispersität ε^3 beliebig nahe dem Wert 1 zustreben, δ jedoch trotzdem nicht Null werden kann. Auf die Diskussion großer Packungsdichten wird jedoch verzichtet (vgl. § 9). Der Intensitätsnullwert (4) kann im röntgenographischen Falle dann durch eine Extrapolation bestimmt werden, wenn der Wirkungsbereich klein gegen das Gesamtvolume ist, I_V also im FOURIER-Raum gut von $I_P + I_F$ getrennt ist. Für unsere Modelle trifft das nicht zu (vgl. §§ 2 und 7).

§ 2. Über den Zusammenhang zwischen Streuformel und Beugungsbild

Liegt ein reales System konstanter Teilchenzahl N vor, so kann man nach ZERNIKE und PRINS¹⁵, FOURNET²¹ u. a. die Fluktuation von N zeitlich interpretieren als durch thermische Bewegung verursachte Schwankung der Bausteinzählungen innerhalb des stets gleich großen Streuvolumens. Man erhält damit einen Zusammenhang mit der thermischen Kompressibilität.

Diese Deutung versagt jedoch, wenn es sich wie hier um „eingefrorene Systeme“ ohne zeitliche Än-

²¹ G. FOURNET u. A. GUINIER, C. R. Acad. Sci., Paris **228**, 66 [1949].

²² R. HOSEMAN u. R. BONART, Z. Phys. **146**, 350 [1956].

²³ R. HOSEMAN, Z. Phys. **128**, 1 u. 465 [1950].

²⁴ In einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung.

K. E. ZIMEN und L. DAHL, *Die Diffusion von Spaltungs-Xenon aus Uranmetall* (S. 167).



Abb. 1. Uran C, zweimal im Vakuum und Al_2O_3 -Tiegel umgeschmolzen, Vergrößerung 75-fach.

G. MATTHÄI und G. SYRBE, *Nadelkristallwachstum von Alkalihalogeniden* (S. 174).



Abb. 1. NaCl-Nadelkristalle; links ungewendete Kristalle, rechts gewendete. Vergrößerung: 5-fach.

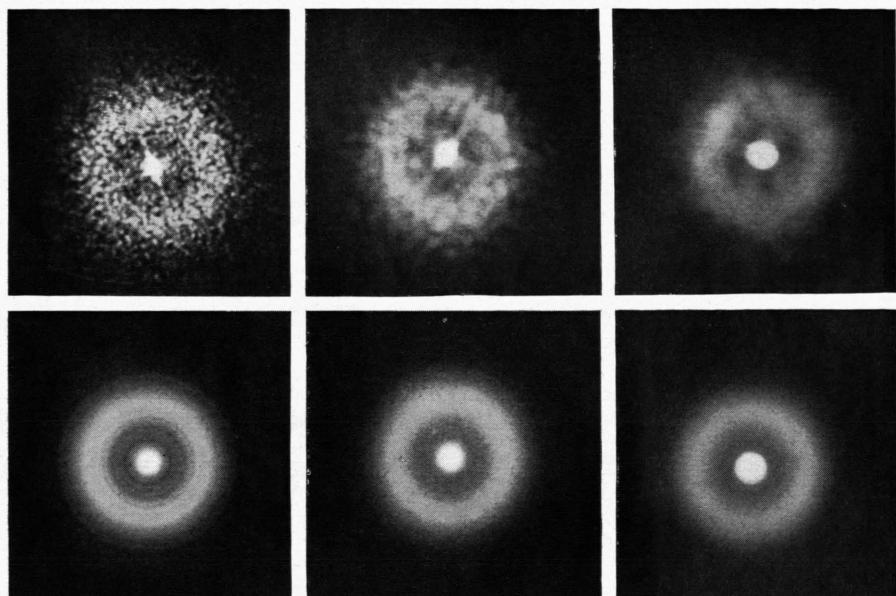


Abb. 1. Zur Veranschaulichung der „Verschmierung von Geistern“. Beugungsbilder ein und desselben Modells 4 c (II, Abb. 9, $\varepsilon^2=0,5$), mit den Kollimatorlochdurchmessern 0,1; 0,3 und 0,5 mm aufgenommen, mit stehendem (oben) und bei rotierendem Modell. Links oben erkennt man im Zentralfleck den kreuzförmigen Gestaltfaktor der quadratischen Modellbegrenzung.

derung handelt. Dann sind \bar{N} und δ räumliche Mittelwerte, die man nach HOSEmann und Bonart²² experimentell etwa folgendermaßen gewinnen könnte: Mit einer Schablone, deren Öffnung V_s groß gegen den Wirkungsbereich, klein gegen das Gesamtvolumen V des Systems ist, blendet man nacheinander alle möglichen Systembereiche aus, zählt die Zahlen N_i der darin befindlichen Bausteinmittelpunkte und kann so \bar{N}_i^2 und \bar{N}_i^2 bestimmen. Es gilt dann: $\bar{N} = \bar{N}_i(V/V_s)$. In den „Grundlagen einer Beugungsmikroskopie“ (HOSEmann und Bonart²²) wird gezeigt, daß auf einem derartigen Mittlungsprozeß – dort „ ξ -Mittelung“ genannt – die Ableitung der Streuformel von Systemen beruht, in denen eine Vielzahl von Teilchen und damit Abstandsstatistiken auftreten. Um die Mannigfaltigkeit aller möglichen individuellen Konfigurationen zu erfassen, die durch ein und dieselbe Abstandsstatistik beschrieben werden, geht man von einer unendlich ausgedehnten Struktur aus, schneidet mittels einer Gestalfunktion einen endlichen Bereich V_s heraus und betrachtet das Integral über alle diese möglichen beliebig gegeneinander verschobenen Strukturbereiche.

Es wird in der Untersuchung ferner gezeigt, daß der so berechnete Mittelwert für die Intensität weitgehend dem experimentell beobachtbaren Streuverlauf eines individuellen Systems entspricht, wenn man der stets vorhandenen Meßungenauigkeit der Apparatur (spektrale Breite der Wellenlänge, Divergenzen von ein- und ausfallendem Strahl, Auflösung der Photoplatte usw.) durch eine „Präzisionsfunktion“ (HOSEmann²⁵) Rechnung trägt. Verfolgt man nämlich genauer, wie sich die begrenzte Auflösung beim Beugungsvorgang auswirkt, erkennt man folgendes: Phasenbeziehungen zwischen einzelnen Streuzentren werden nur innerhalb begrenzter Bereiche V_s der Struktur wirksam, deren Ausdehnung L_s von der Größe der Präzisionsfunktion bzw. ihrer Invertransformierten, der „Meßbereichgestalfunktion“, abhängt und die im allgemeinen wesentlich kleiner ist als die Ausdehnung L der gesamten durchstrahlten Struktur. Alle Abstände größer als L_s werden nicht mehr aufgelöst und mitteln sich zu Null. Im Beugungsbild scheinen sich also die Intensitäten aller möglichen aus der Gesamtstruktur ausblendbaren Bereiche V_s zu überlagern, so daß sich die individuelle Struktur in bezug auf das durch die

Präzisionsfunktion verschmierte Beugungsbild wie der oben erwähnte Mittelwert der Struktur verhält, und zwar um so besser, je kleiner das Verhältnis V_s/V ist. Mit anderen Worten: Die individuellen Feinheiten des experimentellen Beugungsbildes – genannt „Geister“ – werden um so mehr zum kontinuierlichen mit dem Meßfehler behafteten Mittelwert verschmiert, je mehr Bausteine die Struktur besitzt und je schlechter die Auflösung ist. Im röntgenographischen Fall ist nun selbst unter guten experimentellen Bedingungen²⁶ stets $V_s/V < 10^{-8}$, und man beobachtet daher praktisch den der Streuformel entsprechenden Mittelwert. Nach der Bezeichnungsweise von HOSEmann²⁵ gehören der theoretische Mittelwert und die beobachtbare Intensität, beide mit ein und demselben Meßfehler gefaltet, demselben ununterscheidbaren Funktionenkomplex an. Das trifft aber nicht auf unsere lichtoptischen Modellversuche zu. Die in einem Modell unterzubringenden Bausteinzählern sind um Größenordnungen kleiner als in Realsubstanzen, und die Auflösung bei feinem Kollimatorloch ist so gut, daß stets Geister im Beugungsbild auftreten (Abb. 1 **, links oben). Durch künstliche Verschlechterung der Auflösung, nämlich durch Wahl eines größeren Kollimatorloches, wird das Verhältnis V_s/V verkleinert und mit zunehmender Verschmierung der Geister entsteht ein kontinuierlicher Intensitätsverlauf, der sich immer mehr dem mit dem Meßfehler behafteten Mittelwert nähert (Abb. 1, obere Reihe).

Betrachtet man als Linearausdehnung der Präzisionsfunktion die Durchmesser 0,1; 0,3 bzw. 0,5 mm der Kollimatorlöcher, dann errechnen sich auf Grund der experimentellen Bedingungen (vgl. II, § 2) als Breiten für die Meßbereichgestalfunktion etwa 6; 2 bzw. 1,2 mm. Damit wird das Verhältnis V_s/V von 1 : 6 auf 1 : 60 bzw. auf 1 : 160 „verbessert“, da die Modelle 15 × 15 mm groß sind. Durch Drehung des Modells während der Aufnahme wurde schließlich noch Rotationssymmetrie erreicht und eine für die Photometrierung wichtige Kontinuität der Schwärzung (Abb. 1, untere Reihe). Die obere Grenze für die Kollimatoröffnung ist durch die Forderung gegeben, daß die Ausdehnung der Präzisionsfunktion kleiner sein muß als Feinheiten des mittleren Streuverlaufs, also insbesondere als die Breite der Flüssigkeitsringe. Das war bis zu Kollimator-

²⁵ R. HOSEmann u. S. N. BAGCHI, Z. Phys. **135**, 50 [1953].

²⁶ Präparatdimension $L \approx 0,1$ mm; Auflösung $L_S \approx 2000$ Å.

** Abb. 1 auf Tafel S. 126 b.

öffnungen von 0,5 und 0,8 mm Durchmesser der Fall. Lediglich die steil abfallende Volumstreuung (§ 7), deren Breite in die Dimension der Kollimatoröffnungen fällt, wird dadurch verfälscht.

§ 3. Partikelstreuung und Guiniersche Näherung

Bei zunehmender Verdünnung eines Systems wird die Größe v_r in (1) – das mittlere, einem Teilchen samt Umgebung zustehende Volumen – immer größer, und man kann in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen die I_F -Komponente vernachlässigen. Man spricht dann von einer reinen Partikelstreuung, und die Streuformel besteht nur aus dem ersten Summanden von (1), oder allgemeiner geschrieben

$$I(u) = \bar{N} \cdot F^2(u).$$

Das ist die bereits von DEBYE¹⁴ angegebene Formel für ein Molekülgas.

Die Auswertung der Partikelstreukurve polydisperser Systeme kann nach zwei Prinzipien erfolgen:

1. Man betrachte die Kurve im gesamten Winkelbereich und errechnet durch MELLIN- bzw. HANKEL-Transformation die unbekannte Partikelstatistik. Verfahren dieser Art wurden von RISEMANN²⁷, BAUER²⁸, ROESS²⁹ und JELLINEK u. a.³⁰ angegeben, besitzen jedoch vorwiegend theoretisches Interesse.
2. Man setzt eine bestimmte Form der Partikelstatistik an, die durch zwei Parameter (etwa den mittleren Bausteinradius und die Schwankung der Radien) charakterisiert ist, berechnet die Schar dieser Streukurven und vergleicht sie mit der experimentellen Kurve oder bestimmt die Parameterwerte direkt aus der Streuintensität in einem zweckmäßigen Diagramm (vgl. II, § 5).

Diese „Parametremethode“ hat gegenüber der Transformationsauswertung den Vorzug der Einfachheit, man benötigt nicht den gesamten Streubereich und außerdem erweisen sich zweckmäßige Auswertverfahren als relativ unempfindlich gegenüber Verfälschungen der I_P -Komponente durch unbekannte Flüssigkeitsstörungen. Die einschränkenden Voraussetzungen für ihre Anwendung sind: a) eine einfache Form der Partikelgrößenverteilung (§ 5) und diskrete globuläre Teilchen. ROESS und SHULL⁹ haben Streukurven polydisperser rotations-

elliptischer Partikel berechnet, und es zeigte sich, daß eine eindeutige Auswertung nicht mehr gelingt, wenn das Achsenverhältnis der Teilchenform und die Polydispersität als unbekannt angenommen werden.

Nach GUINIER⁷ kann man den Baustein faktor F^2 immer durch eine Exponentialfunktion beschreiben, in die der sog. Streumassenradius R_s des Teilchens eingeht. Das Streubild ist nämlich, solange die Partikel in einer Richtung nicht viel ausgedehnter als in einer anderen ist, von der Form nahezu unabhängig und wird im wesentlichen durch die Schwankungsbreite der Bausteinstruktur bestimmt. R_s entspricht dem polaren Trägheitsradius der Partikelstremasse in bezug auf ihren Schwerpunkt. Die Näherung lautet:

$$F^2(u) = v^2 e^{-(R_s u)^{2/3}}; \quad \begin{array}{l} F^2(u) = v^2 e^{-(R_s u)^{2/2}} \\ \text{(III-dimensional)} \quad \text{(II-dimensional)} \end{array} \quad (7)$$

v ist das Volumen bzw. die Fläche des Teilchens. Für globuläre bzw. kreisförmige homogenstreuende Partikel gilt:

$$R_s = \sqrt{3/5} R \text{ (Kugel)}, \quad R_s = \sqrt{0,5} \cdot R \text{ (Kreis)}. \quad (7a)$$

Wie ein Vergleich dieser Kurven mit den exakten Funktionen (BESSEL-Funktion der Ordnung 3/2 bzw. 1 für Kugel bzw. Kreis) zeigt, sind die Näherungen bis zu Werten $uR < 3$ gut (Abb. 2). Die

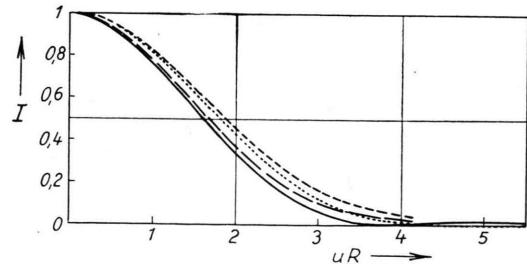


Abb. 2. —— Kreisfaktor; - - - GUINIERSCHE Näherung; Kugelfaktor; - · - - GUINIERSCHE Näherung.

Flanke des Hauptmaximums, die meistens nur interessiert, wird wiedergegeben, die schnell abklingenden Nebenmaxima nicht. Im monodispersen Fall liefert die Auftragung von F^2 im $(\log I - u^2)$ -Diagramm eine Gerade (II, § 5 b).

Im polydispersen Fall läßt sich die Gültigkeitsgrenze von (7) nicht so leicht überblicken. Es liegt jedoch nahe, an Stelle von R den massengemittelten

²⁷ J. RISEMANN, Acta Cryst. **5**, 193 [1952].

²⁸ S. H. BAUER, J. Chem. Phys. **13**, 450 [1945].

²⁹ L. C. ROESS, J. Chem. Phys. **14**, 695 [1946].

³⁰ M. H. JELLINEK, E. SOLOMON u. I. FANKUCHEN, Ind. Engng. Chem. Amal. Ed. **18**, 172 [1946].

Radius x einzuführen und entsprechend zu fordern:

$$u < \bar{x}/3. \quad (8)$$

Ein Vergleich der von ROESS und SHULL⁹ mittels exakter BESEL-Funktionen errechneten polydispersen Streukurven mit den auf Grund von (7) berechneten rechtfertigt die Grenze (8), die später beachtet werden muß. Zwar besitzen die Baustein faktoren von Teilchen mit einem Radius \bar{x} in diesem Bereich Nebenmaxima, die von der Näherung nicht wiedergegeben werden, andererseits werden durch die Überlagerung aller Kreis- bzw. Kugelfaktoren F_x^2 mit verschiedenem x die individuellen Nebenmaxima bereits bei geringer Polydispersität zu einem kontinuierlichen Verlauf gemittelt, der noch über die angegebene Grenze hinaus etwa dem monotonen Abfall einer e -Kurve entspricht.

§ 4. Die Flüssigkeitskomponente und die Abstandsstatistik

Liegen Streubilder vor, in denen die Komponente I_F der Formel (1) nicht vernachlässigbar ist, eröffnen sich im monodispersen Fall zwei Auswertemöglichkeiten: Entweder bestimmt man durch FOURIER-Invertransformation die unbekannte Abstandsverteilung $P(r)$, wobei allerdings die Partikelstreuung bekannt oder experimentell separierbar sein muß (z. B. ZERNIKE und PRINS¹⁵, DEBYE und MENKE¹⁶, WARREN³¹, GINGRICH³²), oder man macht über $P(r)$ plausible Ansätze und vergleicht die damit errechneten Intensitäten mit den experimentellen. Abb. 3

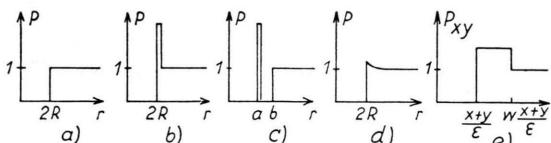


Abb. 3. Verschiedene Abstandsstatistiken $P(r)$. a) DEBYE¹⁴; b), c) GINGRICH-WARREN^{32a}, LUND-VINEYARD^{32b}, YUDOWITCH³³; d) POROD^{12b}; e) HOSEMAN¹⁰.

zeigt einige solche Abstandsstatistiken, wie sie je nach den speziellen Voraussetzungen von verschiedenen Autoren benutzt wurden. Dazu gehören auch die von ZERNIKE und PRINS¹⁵ für ein eindimensionales Modell streng abgeleiteten Abstandsfunktionen, die von KRATKY³³ errechneten Verteilungen von Kugelpackungen, für die er, von hoher Symmetrie ausgehend, die mit abnehmender Dichte mög-

lichen Lageverwacklungen berücksichtigte, und die neuerdings insbesondere von FOURNET³⁴ auf Grund thermodynamischer Betrachtungen errechneten Funktionen, in denen Ergebnisse der kinetischen Flüssigkeitstheorien von BORN und GREEN verwertet wurden. Abb. 3 d zeigt eine von POROD¹² für einen regellosen Kugelhaufen angegebene Verteilung, die allerdings nur für Packungsdichten kleiner als 0,1 gilt.

Die Konstruktion einer allgemeingültigen Abstandsstatistik nach einem statistisch einwandfreien Gesetz ist jedoch noch nicht gelungen.

Im polydispersen Fall ist, wie FOURNET¹⁸ zeigte, eine Invertransformation mit dem Ziele, $P_{xy}(r)$ zu bestimmen, im allgemeinen nicht durchführbar. Man ist also auf geeignete Ansätze angewiesen. Obwohl die Abstandsverhältnisse hier noch unübersichtlicher werden als im monodispersen Fall, verliert doch das ganze Problem dadurch an Bedeutung, daß Interferenzen erzeugende Ordnungszustände in Mischungen verschieden großer Partikel viel unwahrscheinlicher sind als in monodispersen Systemen. Diese naheliegende Vermutung wird durch zahlreiche experimentelle Ergebnisse erhärtet.

HOSEMAN¹⁰ behandelte dieses Problem im Hinblick auf Auswertung erstmalig quantitativ und kam durch Abschätzung der Flüssigkeitskomponente zu dem Schluß, daß immer, wenn die Polydispersität größer ist als die Packungsdichte, ein von ihm angegebenes Auswerteverfahren zum Ziel führt (II, § 2 d).

Seine Überlegungen beim Ansatz für die Partialabstandsstatistik sind die folgenden: Beobachtet man eine Kleinwinkelstreuung mit höchstens einem Maximum, muß die dem System zugrunde liegende Gesamtabstandsstatistik eine einfache Form besitzen, gleichgültig, wie im einzelnen die Partialabstandsstatistiken beschaffen sein mögen. Jede P_{xy} -Verteilung setzt ja an der Grenze eines anderen Undurchdringlichkeitsbereiches $x+y$ ein, und alle diese Grenzen sind gemäß der Partikelstatistiken $H(x)$ bzw. $H(y)$ kontinuierlich gegeneinander verschoben. Bei der Überlagerung zur Gesamtstatistik werden alle Feinheiten mit Ausnahme der markanten ersten Maxima nivelliert, die sich zu einem diffusen Hauptmaximum verbreitern. Darum braucht man sich über den im einzelnen sicher komplizierten Verlauf einer

³¹ B. E. WARREN, J. Appl. Phys. **8**, 645 [1937].

³² N. S. GINGRICH, Rev. Mod. Phys. **15**, 90 [1943].

^{32a} N. S. GINGRICH u. B. E. WARREN, Phys. Rev. **46**, 248 [1934].

^{32b} L. H. LUND u. G. H. VINEYARD, J. Appl. Phys. **20**, 593 [1949].

³³ O. KRATKY, Z. Phys. **34**, 482 [1933].

³⁴ G. FOURNET, Acta Cryst. **4**, 293 [1951].

P_{xy} -Verteilung keine Gedanken zu machen, es genügt, ihr im Ansatz nur jene Eigenschaften zu verleihen, die den Verlauf des Beugungsbildes bestimmen und die durch die Bedingungen (1) bis (6) (§ 1) gegeben sind. Abb. 3 e zeigt die von HOSEMANN gewählte P_{xy} -Funktion, die in modifizierter Form später verwendet werden wird (§ 8).

GUINIER und FOURNET²⁰, SHULL und ROESS⁹, YUDOVITCH³⁵, HEYN³⁶ u. a. sind ebenfalls zu der Überzeugung gelangt, daß die Auswertmethoden für verdünnte Systeme auch noch „in guter Näherung“ gelten, wenn man zu dichteren Packungen übergeht.

POROD^{12b} hat, ebenfalls ein polydisperse Kugelhaufwerk als Modell annehmend, eine analoge Rechnung mit der einfachen DEBYE-Statistik (Abb. 3 a) als P_{xy} -Funktion durchgeführt, die nur den Un durchdringlichkeitsbereich zweier benachbarter starrer Kugeln berücksichtigt und sonst Gleichwahrscheinlichkeit für alle Abstände annimmt. Die so errechnete Streuformel versagt — wie bereits im monodispersen Falle erkannt wurde — für Packungsdichten größer als 0,125, da dann unter kleinen Winkeln negative Intensitäten entstehen. Das hängt natürlich damit zusammen, daß eine Gleichverteilung in dichter gepackten Systemen nicht möglich ist, vielmehr dann in der Nachbarschaft jedes Bausteins gewisse Abstände bevorzugt auftreten müssen. Nur für sehr verdünnte Systeme (Gase) wird der Streueffekt in guter Näherung richtig wiedergegeben (vgl. § 9).

Die Unzulänglichkeit des DEBYE-Ansatzes wird auch sofort deutlich, wenn man die Bedingung (3) prüft. Unter Benutzung von (6) sollte gelten

$$\int [1 - P(r)] dv = v ; \quad (3a)$$

es ergibt sich aber aus Abb. 3 a:

$$\int [1 - P_D(r)] dv = 8v \quad (P_D = \text{DEBYE-Ansatz}). \quad (3b)$$

Man hat also offenbar auf alle Fälle eine Statistik zu wählen, die sich im Wirkungsbereich irgendwie über den Wert 1 erhebt, damit das sonst zu groß ausfallende Integral (3b) entsprechend reduziert wird (vgl. § 8).

Die PORODSche^{12b} polydisperse Streuformel liefert nun beispielsweise bei einer Packungsdichte von 0,1 und einer Polydispersität g von 0,3 ein deutliches Flüssigkeitmaximum. Da mit zunehmender Dichte (für die die Formel nicht mehr zuständig ist) dieser Effekt natürlich größer werden muß, außerdem die Höhe des Nebenmaximums nach der

Formel fast polydispersitätsunabhängig erscheint (sie steigt um den Faktor $\frac{8}{5}$, wenn g von 0,7 auf 0 absinkt), kommt POROD zu dem Schluß, daß I_F nicht so bedeutungslos sein könne, wie andere Forscher annehmen. Es zeigt sich jedoch, daß die Berechnung mit unserem Ansatz (Abb. 4) in Übereinstimmung mit den Experimenten geringere Flüssigkeitseffekte liefert, insbesondere, daß unter den oben genannten Bedingungen noch kein Flüssigkeitsmaximum zu erwarten ist, und daß die Größe von I_F stärker von der Polydispersität abhängt als es in der PORODschen Formel zum Ausdruck kommt.

Es ist ferner interessant festzustellen, daß die zunächst naheliegende Vermutung, die Berechnung mit dem DEBYE-Ansatz könnte höchstens zu geringe Flüssigkeitseffekte liefern, die sich bei Berücksichtigung eines Abstandsmaximums nur noch erhöhen müßten, im hier betrachteten Falle nicht zutrifft. Derartige Überlegungen, zu denen auch die Ergebnisse von Interferenztheorien eindimensionaler Systeme mit in der Tat ungleich stärkeren Flüssigkeitseffekten beitragen mögen (Theorie der eindimensionalen Lamellen- und Stäbchenbündel^{11, 12}), dürften dazu geführt haben, daß der Einfluß der Flüssigkeitselemente bei dreidimensionalen globulären Haufwerken bisweilen überschätzt wurde.

Auf einen berechtigten Einwand muß jedoch hingewiesen werden. POROD^{12b} stellt fest, daß die unter der Annahme starrer diskreter Kugeln errechneten Ergebnisse allgemein nicht auf dicht gepackte Realsubstanzen angewendet werden können. Dann nämlich spielt die Teilchenform eine große Rolle: Unregelmäßig gebaute Partikel können sich ja viel enger berühren als exakte Kugeln, ihre Abgrenzung wird röntgenographisch bedeutungslos, und zur Beschreibung dieser ineinander übergehenden Gebilde muß man andere Modelle, wie POROD sie skizzierte, zu Hilfe nehmen. Diese Komplikation soll in der vorliegenden Untersuchung nicht betrachtet werden. Wir beschränken uns auf Packungsdichten bis 0,5, zumal auch größere Werte experimentell schwer herstellbar sind (vgl. II, § 1). Dazu kommt, daß die Diskussion der Streuformeln für Packungsdichten größer als 0,7 sehr unübersichtlich wird.

Oftmals bestimmt man aus der Lage eines Flüssigkeittringes am Orte ϑ_m einen „mittleren Abstand D benachbarter Partikel“ nach der Formel von KEESOM³⁷ und EHRENFEST³⁸: $\lambda = 0,814 \cdot 2D \cdot \sin \vartheta_m$.

³⁵ K. L. YUDOVITCH, J. Appl. Phys. **20**, 174 [1949].

³⁶ A. N. I. HEYN, J. Appl. Phys. **26**, 519 u. 1113 [1955].

³⁷ W. H. KEESOM u. J. DE SMEDT, Amst. Akad. **25**, 118 [1922].

³⁸ P. EHRENFEST, Amst. Akad. **17**, 1184 [1915].

Bereits im monodispersen Fall ist diese Folgerung nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen berechtigt, worauf insbesondere GUINIER und FOURNET²⁰, POROD^{12b} und HEYN³⁶ hingewiesen haben. Im polydispersen Fall ist ϑ_m eine noch weniger aufschlußreiche Größe, die zur Auswertung gar nicht benutzt werden wird.

§ 5 — § 10. Berechnung der Streubilder zweidimensionaler Modelle

§ 5. Die Maxwell-Statistik

Als Massen- bzw. Flächenhäufigkeit $M(x)$ der Bausteinradien x wird eine MAXWELL-artige Verteilung angesetzt. Bereits HOSEmann⁸, SHULL und ROESS⁹ und POROD¹² haben bei der Berechnung von globulären Systemen diesen rechnerisch bequem zu verarbeitenden und zugleich plausiblen Ansatz benutzt. $M(x)$ erhält man aus der Zahlenhäufigkeit $H(x)$ durch Multiplikation mit dem jeweiligen Bausteinvolumen v_x . Der richtigen Dimensionierung wegen hat man noch durch das mittlere Partikelvolumen v zu dividieren³⁹:

$$M(x) = \frac{v_x}{v} H(x) = \left(\frac{x}{c} \right)^n e^{-(x/c)^2} \frac{K(n)}{c}; \quad (9)$$

$$\int_0^\infty M(x) dx = 1.$$

$K(n)$ ist ein Normierungsfaktor und hängt mit der Γ -Funktion wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{K(n)} = 0,5 \cdot \Gamma \left(\frac{n+1}{2} \right); \quad n > -1.$$

Die untere Grenze von n ergibt sich zwangsläufig aus der Forderung, daß $M(x)$ normierbar, also die Gesamtstremasse endlich sein muß. Es gilt die Funktionalgleichung

$$K(n)/K(n+2) = (n+1)/2. \quad (10)$$

Nach der allgemeinen Formel

$$\int_0^\infty y^n e^{-y^2/a} dy = \frac{1}{K(n)} a^{-(n+1)/2}, \quad (11)$$

³⁹ Die im folgenden angegebenen Gln. (9) bis (15) [mit Ausnahme der hier anders lautenden Näherung (12)] entsprechen den bei HOSEmann¹⁰ für das dreidimensionale Problem verwendeten. Als Argument erscheint jedoch dort „Sphärenradius“ x/ε , hier der Bausteinradius x .

die später oft verwendet werden wird, lassen sich folgende Mittelwerte bestimmen, wobei der doppelte Strich die massenmäßige Mittelung von x über $M(x)$ andeutet:

$$\bar{x} = c \frac{K(n)}{K(n+1)} \approx c(n+1) \sqrt{\frac{1}{2n+3}}, \quad (12)$$

$$\bar{x^2} = c^2 \frac{K(n)}{K(n+2)} = c^2 \frac{n+1}{2}. \quad (13)$$

Das mittlere relative Schwankungsquadrat der Teilchenradien ist

$$g^2 = \frac{\bar{x^2} - \bar{x}^2}{\bar{x}^2} = \frac{K^2(n+1)}{K(n+2) K(n)} - 1 \approx \frac{1}{2n+2}; \quad (14)$$

g wird Polydispersität genannt. Der massenmäßig häufigste Radius ist

$$x_m = c \sqrt{n/2}. \quad (15)$$

In Tab. 1 sind einige n -abhängige Größen für verschiedene n sowie ihre Näherungen angegeben, die mit wachsendem n schnell immer besser werden.

Der Parameter n bestimmt die Polydispersität, das c gestattet die Anpassung an die absoluten Radienwerte. $n=0$ entspricht einer GAUSS-Verteilung. Im monodispersen Grenzfall ($g=0$) geht $n \rightarrow \infty$ und es entsteht bei $x/c = \infty$ eine Punktfunktion. Der Radius R der Bausteine ergibt sich dann aus dem Grenzwert

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ n \rightarrow \infty}} c \sqrt{n/2} = R. \quad (16)$$

Durch passende c, n -Kombinationen können die meisten in der Natur vorkommenden Verteilungen mit Hilfe von $M(x)$, gegebenenfalls durch eine Summe derartiger Funktionen, im Rahmen der Beobachtungsfehler beschrieben werden, zumal es gewöhnlich nur auf die Parameter g und \bar{x} ankommt, die spezifische Form der Statistik mithin keine bedeutende Rolle spielt.

Für die zahlenmäßigen Mittelwerte gilt [nach den Gln. (11) und (13)]:

$$\bar{v^2} = v \pi c^2 \frac{n+1}{2}, \quad (17)$$

$$v = \pi \bar{x^2} = \begin{cases} 0 & \text{für } n \leq 1, \\ \pi c^2 \frac{n-1}{2} & \text{für } n > 1. \end{cases} \quad (18)$$

Für $n \leq 1$ läßt sich $H(x)$ nicht mehr normieren. Theoretisch müßten in dieser Verteilung Partikel mit dem Volumen $v=0$ vertreten sein, die, damit sie einen von 0 verschiedenen Beitrag liefern kön-

n	$1/K(n)$	g	g Näh.	\bar{x}/c	(\bar{x}/c) Näh.	x_m/c	$\sqrt{\bar{x}^2/c}$
-0,5	1,81	1,11	1,00	0,33	0,35	—	0,50
0	0,89	0,75	0,71	0,56	0,58	0	0,71
1	0,50	0,53	0,50	0,89	0,90	0,71	1,00
2	0,44	0,42	0,41	1,13	1,13	1,00	1,22
5	1,00	0,30	0,29	1,66	1,66	1,58	1,73
10	26,2	0,22	0,21	2,29	2,29	2,24	2,34
∞	∞	0	0	∞	∞	∞	∞

Tab. 1. Einige Bestimmungsstücke MAXWELL-ähnlicher Verteilungen [mit den Näherungen (12) und (14)].

nen, in unbegrenzter Anzahl vorkommen müssen. Praktisch bedeutet das lediglich, daß das natürlich stets endliche Volumen v so klein ist, daß man mit der Relation

$$\bar{v}^2 = \begin{cases} 0 & \text{für } n \leq 1, \\ \frac{n-1}{n+1} & \text{für } n > 1 \end{cases} \quad (19)$$

rechnen darf (vgl. § 10). Im übrigen erscheint in der Streuformel später nur das Produkt $\bar{N} \bar{v} = \varepsilon^2 V$, das ist das gesamte streuende Volumen, also eine endliche Systemkonstante.

Quantitative Aussagen im Falle $n \leq 1$ über die zahlenmäßige Verteilung der kleinen Bausteine lassen sich dann natürlich unter der Annahme der MAXWELL-Statistik nicht machen.

§ 6. Die Komponente I_P der reinen Partikelstreuung

Aus Gl. (1) (erster Summand auf der rechten Seite) folgt mit den Beziehungen (7), (9), (11) und (17):

$$I_P(u) = \bar{N} \bar{v}^2 (1 + k^2)^{-(n+3)/2} \quad (20)$$

mit dem Argument

$$k^2 = (u c)^2 / 4. \quad (21)$$

Diese Streuformel findet sich im Zusammenhang mit der Behandlung rotationselliptischer Teilchen, deren Rotationsachsen senkrecht zu einem durch eine Spaltblende erzeugten Fächerstrahl stehen, bei HOSEmann⁸, dort als „P-Aufnahme“ bezeichnet. Man hat es dort gleichfalls mit einem zweidimensionalen Problem zu tun, da nur die Radien x der kreissymmetrischen Teilchenquerschnitte wirksam werden. Der dabei benutzte Parameter m entspricht einer Zahlenhäufigkeit und hängt mit unserem n nach (9) durch $m = n + 2$ zusammen. Verläufe der Kurven für verschiedene n bzw. g sind auf Abb. 8 zu sehen.

Zu beachten ist der durch die GUINIERSCHE Näherung (7) begrenzte Gültigkeitsbereich der Funktion I_P , der nach (8) und (12) gegeben ist durch

$$k^2 \leq \frac{9}{4} \frac{2n+3}{(n+1)^2} \approx \frac{4,5}{n+1}. \quad (22)$$

Die zur Auswertung benutzten Kurvendaten müssen unterhalb dieser Grenze liegen.

Für monodisperse Systeme geht (20) in die GUINIERSCHE Näherung über: Ersetzt man nach (15) c durch $R \sqrt{2/n}$, ergibt sich:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{N} \bar{v}^2 \left[1 + \frac{(u R)^2}{2n} \right]^{-(n+3)/2} = \bar{N} \bar{v}^2 e^{-(u R)^2/4}. \quad (23)$$

§ 7. Die Volumstreuung I_V

Die Volumstreuung I_V ist das Streubild einer „Partikel“ mit dem Systemvolumen V , deren Streuamplitude der gesamten streuenden Masse, also der Packungsdichte ε^2 , proportional ist. Bezeichnet man die Gestaltamplitude mit $S(u)$, gilt

$$I_V(u) = [\varepsilon^2 S(u)]^2; \quad I_V(0) = (\varepsilon^2 V)^2 = (\bar{N} \bar{v})^2.$$

Der Nullwert, das Quadrat der gesamten Streumasse, ist gegen den Nullwert $I_P(0) = \bar{N} \bar{v}^2$ etwa um den Faktor N , die mittlere Partikelzahl im System, größer. Es leuchtet ein, daß die experimentelle Subtraktion $I(0) - I_V(0)$ zweier starker großenordnungsmäßig gleich hoher Intensitäten nur sehr ungenau durchführbar ist und der kleine Differenzwert im Meßfehler untergeht. Damit entfällt die im lichtoptischen Fall prinzipielle Möglichkeit einer Bestimmung von $I_P(0) + I_F(0)$ aus anderen Gründen als im röntgenographischen Fall, in dem die Volumstreuung meistens der Ausblendung des durchgehenden Primärstrahls zum Opfer fällt. Eine Extrapolation dieses Wertes von größeren Winkeln her ist auch nicht durchführbar, da wegen der Notwendigkeit relativ großer Kollimatorlöcher (§ 2) die steile I_V -Flanke verfälscht wird und außerdem der Wir-

kungsbereich der Modellstrukturen im Verhältnis zur Gesamtfläche zu groß ist, als daß I_V und $(I_P + I_F)$ gut genug getrennt würden. Auf den später interessierenden Kleinwinkelbereich wirkt sich I_V jedoch nicht mehr aus. Setzt man für $S(u)$ die FOURIER-Transformierte eines Quadrates der Größe $15 \times 15 \text{ mm}^2$ ein (unsere Modellfläche), so zeigt eine einfache Abschätzung, daß die schnell abklingende Volumstreuung bei allen verwendeten Strukturen bereits vor dem I_F -Minimum, das bei der Auswertung eine Rolle spielt, vernachlässigbar ist.

§ 8. Berechnung der Flüssigkeitskomponente I_F

Zusätzlich zu den in § 1 angegebenen Bezeichnungen gelten folgende Symbole:

$$x+y=z, \quad (x+y)/\varepsilon = \zeta, \quad \pi \zeta^2 = v_\zeta.$$

w bzw. W sind die den Undurchdringlichkeits- bzw. den Wirkungsbereich kennzeichnenden Faktoren und bleiben vorläufig offen. Als Richtlinien für den Ansatz einer Partialabstandsstatistik gelten die in § 1 angegebenen Bedingungen und die HOSEMANNSchen Überlegungen (§ 5). Die Bausteine werden so regellos angeordnet vorausgesetzt, daß die Gesamt-abstandsstatistik nur ein Maximum aufweist, mithin die P_{xy} -Partialverteilung auch nur ein Maximum zu besitzen braucht. Im polydispersen Fall ist diese Einschränkung keineswegs so streng, wie es zunächst scheinen könnte (vgl. § 10).

Die in Abb. 4 dargestellte Grundform der Funktion $p_{xy} = 1 - P_{xy}$ ist naheliegend und entspricht im Prinzip dem HOSEMANNSchen Ansatz Abb. 3 e. Jedoch soll nun die Größe σ durch Bedingung Gl. (3) bestimmt werden und nicht wie bei HOSEmann¹⁰ durch die Forderung, daß das Integral über $1 - P$ gleich dem Sphärenvolumen der Bezugspartikel ist.

Nach dem vereinfachenden Gesichtspunkt, daß die Partialstatistik nur die Eigenschaften der Ge-

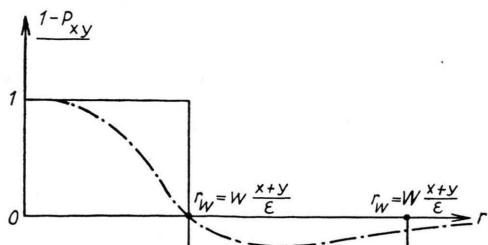


Abb. 4. — Ansatz für die Partial-Abstandsstatistik.
— · — durch GUINIERSche Näherung bedingte „Verschmierung“.

samtstatistik besitzen soll, setzt man am einfachsten an

$$\int (1 - P_{xy}) dv = v_r (1 - \delta). \quad (24)$$

Mittels der DIRICHLETSchen Kreisstufenfunktion

$$D_R(r) = \begin{cases} 1 & \text{für } r < R \\ 0 & \text{für } r > R \end{cases}$$

läßt sich p_{xy} der Abb. 4 folgendermaßen beschreiben:

$$1 - P_{xy} = p_{xy} = D_{w\zeta}(r) - \sigma [D_{w\zeta}(r) - D_{w\zeta}(R)]. \quad (25)$$

Aus (24) folgt dann

$$\sigma = \frac{v_r(1-\delta) - w^2 v_\zeta}{v_\zeta(w^2 - W^2)}. \quad (26)$$

Die weitere Rechnung wird bequemer, wenn man (25) in zwei Anteile aufspaltet (die Indizes xy werden fortgelassen):

$$p = p_1 + p_2; \quad p_1 = \frac{1}{W^2 - w^2} [W^2 D_{w\zeta} - w^2 D_{W\zeta}],$$

$$p_2 = \frac{v_r(1-\delta)}{v_\zeta(W^2 - w^2)} [D_{W\zeta} - D_{w\zeta}].$$

Die FOURIER-Transformierten $\beta(u) = \tilde{\beta} p$ werden, wie bereits die Baustein faktoren, mit Hilfe der GUINIERSchen Näherung gebildet. Die entsprechenden Streumassenradien [vgl. Gl. (7 a)] lauten

$$R_s^2 = 0,5 \cdot (W \zeta)^2 \text{ bzw. } 0,5 \cdot (w \zeta)^2.$$

Ferner hat man dafür zu sorgen, daß die charakteristischen Eigenschaften der beiden p_1 - und p_2 -Funktionen auch im FOURIER-Raum erhalten bleiben, daß also gilt

$$p_1(0) = \int \beta_1 dv_u = 1; \quad \int p_1 dv = \beta_1(0) = 0, \quad (27)$$

$$p_2(0) = \int \beta_2 dv_u = 0; \quad \int p_2 dv = \beta_2(0) = v_r(1-\delta).$$

Man erhält dann folgende beiden Anteile für den Partialwirkungsbereichfaktor:

$$\beta_1(u) = \frac{(w/W)^2}{W^2 - w^2} \frac{v_\zeta}{2} \{e^{-(W\zeta u)^2/8} - e^{-(W\zeta u)^2/8}\}, \quad (28)$$

$$\beta_2(u) = \frac{v_r(1-\delta)}{W^2 - w^2} \{W^2 e^{-(W\zeta u)^2/8} - w^2 e^{-(w\zeta u)^2/8}\}.$$

Unter Verwendung dieser Formeln, die den von HOSEmann¹⁸ für den dreidimensionalen Fall berechneten entsprechen, gelingt zwar eine Berechnung von I_F , eine Diskussion und Auswertung dieser Ausdrücke wird jedoch sehr unübersichtlich. Bequemer auszuwertende Endformeln entstehen, wenn

man die Kurven (28) durch folgende sehr ähnlichen ersetzt

$$\beta_1(u) = (w W v_\zeta)^2 \frac{u^2}{16} e^{-(u \zeta)^2 w W/8}, \quad (29)$$

$$\beta_2(u) = v_r(1-\delta) e^{-(u \zeta)^2 w W/8} \left[1 - \frac{(u \zeta)^2}{8} w W \right].$$

Sie erfüllen ebenfalls die Bedingungen (27). Für $W=w=1$ sind sie mit (28) identisch. Die für $w < 1$ und $W > 1$ entstehenden Abweichungen sind für den Fall $w=0,7$ und $W=1,7$ (das entspricht einer Packungsdichte von 0,5, vgl. § 9) aus Abb. 5 zu entnehmen. Der Wert u_{\max} wird durch die Näherung (29) um etwa 7%, die Höhe des Maximums um etwa 20% gegenüber (28) zu groß wiedergegeben.

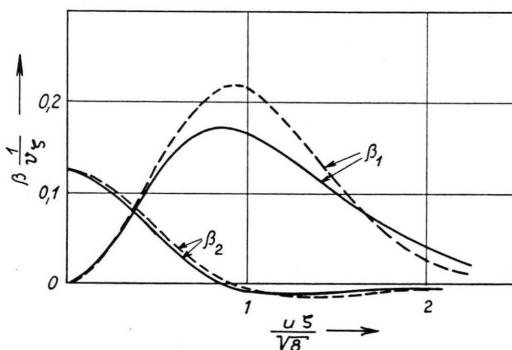


Abb. 5. Näherungen für die Komponenten des Partial-Wirkungsbereichfaktors $\beta(u) = \bar{\gamma}(1-P_{xy})$ [$w=0,7$, $W=1,7$]. GUINIERSche Näherung [Gl. (28)]: —; Näherung Gl. (29): -----. In β_2 wurde gesetzt: $v_r(1-\delta)=v=\varepsilon^2 v_\zeta/4$ mit $\varepsilon^2=0,5$ [s. Gl. (6)].

Für größere Packungsdichten verringert sich die Abweichung, für kleinere nimmt sie etwas zu. Auf alle Fälle ist jedoch dafür gesorgt, daß die I_F -Wirkung nicht zu klein in Rechnung gesetzt wird. Im Rahmen der durch die GUINIERSche Näherung sowieso bedingten Fehler erweisen sich die Abweichungen im Endergebnis als bedeutungslos.

Setzt man die Ausdrücke für $H(x)$, $\beta(u)$ und $F_x(u)$ [Gln. (9), (29) und (7)] in die Flüssigkeitskomponente Gl. (1), zweiter Summand, ein, ergeben sich Integrale vom folgenden Typ:

$$J_{mn} = \int_0^\infty \int_0^\infty x^n y^m (x+y)^m \cdot e^{-(x^2+y^2)(u^2 A^2+B^2)-(x+y)^2 u^2 C^2} dx dy. \quad (30)$$

Dieses Integral tritt mit $m=3$ in einer Veröffentlichung von POROD^{12b} auf und wurde für diesen Fall streng gelöst. Für $m \neq 3$, wie es bei uns der

Fall ist, führt die dort angegebene Methode nicht zum Ziel. Dagegen läßt sich eine von HOSEmann¹⁰ für den Fall $m=5$ entwickelte Lösungsmethode leicht verallgemeinern. Die Transformation $x+y=z$, $x-y=tz$ führt auf den Ausdruck

$$J_{mn} = 2^{-(2n+1)} \int_0^\infty z^{m+2n+1} e^{-z^2[u^2(A^2/2+C^2)+B^2/2]} \cdot L[n, \varphi(z)] dz, \quad (30a)$$

$$L[n, \varphi(z)] = \int_{-1}^{+1} (1-t^2)^n e^{-t^2 \varphi^2(z)} dt;$$

$$\varphi(z) = z^2 [(uA)^2/2 + B^2/2].$$

Das bestimmte Integral $L(n, \varphi)$ gehört in die Klasse der Γ -Funktionen und läßt sich durch Reihenentwicklung¹⁰ auswerten. Abb. 6 zeigt die später interessierenden Kurven für $n=0, 1, 2$ und 5 . Alle Kurven nehmen mit wachsendem φ und mit wachsendem n monoton ab und verlaufen schon bei kleinen

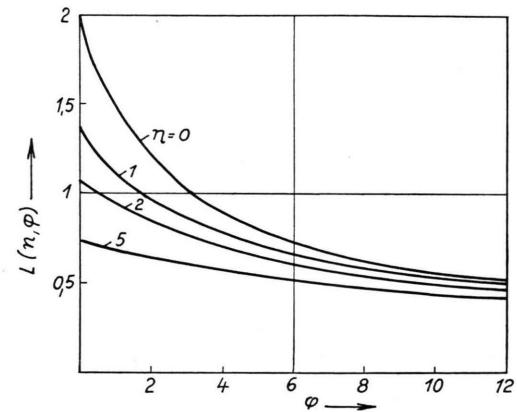


Abb. 6.

φ -Werten ziemlich flach. Abgesehen von L ist der Integrand in (30a) nichts weiter als eine MAXWELL-ähnliche Kurve, die an der Stelle

$$z_m^2 = \frac{m+2n+1}{u^2(A^2+2C^2)+B^2}$$

ein Maximum besitzt, das um so spitzer und steiler verläuft, je größer der Zähler ist. Im Bereich dieses Maximums ändert sich der Verlauf von L nur wenig, so daß man in guter Näherung diese Funktion am Orte

$$\varphi_m(z_m) = \frac{(m+2n+1)(u^2 A^2+B^2)}{2[u^2(A^2+2C^2)+B^2]} \quad (31)$$

vor das Integral ziehen darf. Der für kleine n durch etwas zu groß ausfallende Wert wird später

in (32) wieder verkleinert. Man erhält somit als Lösung von (30) unter Verwendung von (11):

$$J_{mn} = \frac{2(m/2)-n}{B^{m+2n+2}} L(n, \varphi_m) \frac{1}{K(m+2n+1)} \cdot [1 + u^2(A^2/B^2 + 2C^2/B^2)]^{-(m/2+n+1)}. \quad (30\text{b})$$

Diese Formel wird zur Berechnung von

$$I_F = I_{F1}(\beta_1) + I_{F2}(\beta_2)$$

benutzt, wobei die Parameter folgende Werte annehmen:

$$(A/B)^2 = c^2/8; \quad B^2 = 1/c^2; \quad 2C^2/B^2 = c^2 w W/4 \varepsilon^2.$$

In I_{F1} ist $m=4$, in den beiden Summanden von I_{F2} ist $m=0$ und $m=2$. Die entstehenden L -Funktionen, die zunächst nach (31) in komplizierter Weise von n , ε^2 , w , W und u abhängen, variieren erfreulicherweise praktisch nur mit n . Wie sich nämlich später zeigt, ist I_{F1} nur in der Nähe seines Maximums, I_{F2} nur in der Nähe von $u=0$ von Bedeutung. Innerhalb der physikalisch sinnvollen Grenzen für die Parameter ε^2 , w und W und der interessierenden u -Bereiche ändert sich aber die L -Funktion, wie man aus Abb. 6 für die entsprechenden Argumente φ er sieht, nur so geringfügig, daß man sie in bezug auf diese Variablen als Konstanten behandeln kann. Sie hängen dann nur, wie in Tab. 2 angegeben, von n ab. Faßt man sie mit dem jeweils auftretenden Faktor

$$R(n) = K^2(n)/2^n K(2n+1),$$

der sich jedesmal durch zweckmäßige Umformung mit Hilfe von (13) separieren läßt, als Produkt zusammen, ergeben sich darüber hinaus nahezu Konstanten vom Werte 1 (siehe Tab. 2). In I_{F2} sind die geringen Abweichungen von 1 für $n < 1$ bedeutungslos, da $I_{F2} \ll I_{F1}$. Der leichten n -Abhängigkeit der Produkte in I_{F1} kann man durch die Näherung

$$R(n) \cdot L\left[n, \frac{2n+5}{2}, \frac{n+2}{n+3}\right] \approx (n+1,5)/(n+2) \quad (32)$$

Rechnung tragen, wobei gleichzeitig die durch Näherung (32) etwas zu groß ausfallenden L -Werte wieder verkleinert werden.

Es ergeben sich damit folgende Endformeln⁴⁰:

⁴⁰ Bei HOSEMANNE¹⁰ findet sich eine entsprechende Formel für I_{F1} für den dreidimensionalen Fall, die sich auf Grund des etwas unterschiedlichen Ansatzes und Rechnungsganges in den Parameterwerten von (33) unterscheidet. So

$$I_{F1} = -\bar{N} \bar{v}^2 2(n+1,5) \frac{(w W)^2}{\varepsilon^2} \frac{k^2}{(1+a k^2)^{n+3}},$$

$$I_{F2} = -N \bar{v}^2 (1-\delta) \left\{ \frac{1}{(1+a k^2)^{n+1}} - \frac{(n+1) \frac{w W}{\varepsilon} k^2}{(1+a k^2)^{n+2}} \right\}. \quad (33)$$

Es bedeuten: $k^2 = \frac{(u c)^2}{4}$, $a = \frac{w W}{\varepsilon^2} + 0,5$.

Man beachte, daß in I_{F1} der quadratische Mittelwert des Partikelvolumens, in I_{F2} nur das Quadrat des mittleren Volumens auftritt.

Wie man sofort sieht, erfüllt (33) die „Nullbedingung“ (4), wenn man mit (20) die Summe $I_P(0) + I_F(0)$ bildet.

§ 9. Die Abstandspараметer

Durch zweckmäßige Wahl von w und W , deren Bedeutung aus Abb. 4 hervorgeht, lassen sich die I_F -Formeln bestimmten Abstandsverhältnissen anpassen. Die Voraussetzungen, die für den idealisierten Ansatz von P_{xy} gelten, engen jedoch den möglichen Spielraum stark ein.

Da bei einer regellosen Verteilung der Bausteine die kleinstmöglichen Abstände durch die Partikelvolumina selber gegeben sind, ist der Radius der Undurchdringlichkeitssphäre r_w gleich der Radiensumme benachbarter Teilchen:

$$r_w = x + y, \quad \text{also } w = \varepsilon \quad (\text{vgl. Abb. 4}) \quad (34)$$

An dieser Stelle springt die P_{xy} -Funktion von 0 auf den Wert $1+\sigma$. Durch die GUINERSche Näherung wird diese Sprungstelle jedoch, wie die in Abb. 4 gestrichelt gezeichnete Kurve zeigt, verschmiert und hat ihre zunächst ins Auge fallende Bedeutung in der Streuformel verloren. (34) kennzeichnet nur die Schwankungsbreite der ersten Rechteckfunktion von P_{xy} , unabhängig davon, wie diese im einzelnen beschaffen ist. Der exakte Wert des Einsatzpunktes der Partialstatistik kann also keinen großen Einfluß auf das Beugungsbild haben, so daß der kleinstmögliche Abstand nicht notwendig durch tatsächliche Berührung der Teilchen gegeben zu sein braucht, solange er nicht systematisch um einen konstanten Faktor größer als $x+y$ ist. Außerdem geht in die

erscheint z. B. an Stelle der quadratischen geometrischen Mittel von w und W (dort wurde $w=1$ gesetzt) das quadratische arithmetische Mittel dieser Parameter.

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 5$	$n = \infty$
$I_{F1}: m = 4: R(n) L\left(n, \frac{2n+5}{2}, \frac{n+2}{n+3}\right)$	0,80	0,90	0,93	0,95	1,00
$I_{F2}: \begin{cases} m = 0: R(n) L\left(n, \frac{2n+1}{2}\right) \\ m = 2: R(n) L\left(n, \frac{2n+3}{2}\right) \end{cases}$	1,08	1,03	1,02	1,00	1,00

Tab. 2. Zur Vereinfachung der in den Streuformeln auftretenden Faktoren.

Streuformel (33) nur das Produkt wW ein, und die Unsicherheit in der W -Festsetzung ist weitaus größer als der bei regelloser Anordnung wahrscheinliche Spielraum von w , so daß eine Berücksichtigung etwaiger Abweichungen vom oben festgelegten w -Wert illusorisch wäre.

Betrachten wir nun die möglichen Werte für die Grenze des Wirkungsbereiches r_w . Laut Voraussetzung existiert nur ein Maximum der Abstandsstatistik. Das kann sich mindestens bis $(x+y)/\varepsilon$, höchstens bis $2(x+y)/\varepsilon$ erstrecken. Eine genauere Betrachtung schränkt aber auch diesen Spielraum noch ein: Im monodispersen Fall liegt der Schwerpunkt des ersten Abstandsmaximums bei $r_s = (x+y)/\varepsilon$. Da es bei $r_w = x+y$ einsetzt, hat es eine ungefähre Ausrechnung bis $r_w = 2r_s - r_w$, daraus folgt

$$W = 2 - \varepsilon. \quad (35 \text{ a})$$

Mit zunehmender Packungsdichte zieht sich das Maximum zusammen, wird dabei immer höher und stellt im Grenzfall hexagonal dichtester Kreispackung ($\varepsilon^2 = \pi/2\sqrt{3} = 0,91$) praktisch eine Punktfunktion am Orte $r_s \approx r_w = x+y$ dar.

In polydispersen Systemen sieht es anders aus. Am deutlichsten übersieht man das, wenn man Strukturen mit gleichem mittleren Bausteinvolumen vergleicht: Mit zunehmender Polydispersität ändert sich bei gleichbleibender Packungsdichte die Schwerpunktlage r_s des Maximums nicht, es wird aber breiter und flacher. Es beginnt bei $r_w < x+y$ und erstreckt sich entsprechend weiter über r_s hinaus. Im Falle sehr hoher Polydispersität kann es sich offenbar im Grenzfall $\varepsilon^2 \rightarrow 1$ bis zu einer Entfernung erstrecken, die dem Abstand entspricht, den im Mittel zwei benachbarter Bausteine samt Umgebung einnehmen. Diesem Sachverhalt trägt man Rechnung, wenn man $r_w = \frac{x+y}{\varepsilon}(1+\varepsilon)$, also

$$W = 1 + \varepsilon \quad (35 \text{ b})$$

setzt. Bei dichter Packung hängt der W -Wert also wesentlich von der Polydispersität ab. Abb. 7 zeigt, in welchem Bereich I_F variiert, wenn man vom Ansatz (35 a) zu (35 b) übergeht. Für $\varepsilon^2 \gtrsim 0,7$ wird die W -Abhängigkeit sehr beträchtlich, und man hätte von Fall zu Fall zu untersuchen, welcher W -Wert den physikalischen Sachverhalt richtig wiedergibt.

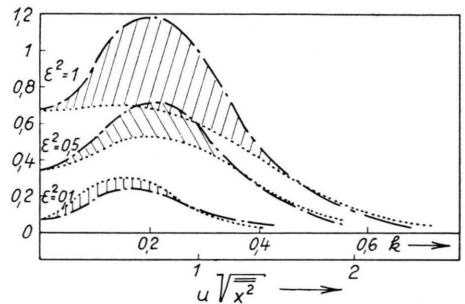


Abb. 7. — $[I_{F1} + I_{F2}]$ für $g=0,3$. Innerhalb des schraffierten Gebietes ändern sich die I_F -Kurven, wenn man vom Ansatz $W=1+\varepsilon$ zu $W=2-\varepsilon$ übergeht. — · — $W=1+\varepsilon$; - - - - $W=2-\varepsilon$.

Auf diese Komplikation soll nicht eingegangen werden, zumal auf Realstrukturen hoher Dichte die Modellvorstellung diskreter globulärer Teilchen nicht mehr zutreffen dürfte (vgl. § 4). Mit abnehmender Packungsdichte jedoch wird das Abstandsmaximum, unbeschadet des unterschiedlichen W -Wertes, nach beiden Ansätzen immer ausgedehnter und flacher: Im Grenzfall $\varepsilon^2 \rightarrow 0$ geht $r_w \rightarrow \infty$ und $\sigma \rightarrow 0$, man erhält den DEBYESCHEN Ansatz für $P(r)$, Abb. 3 a, der bei verdünnten Systemen (Gas) berechtigt ist und zu richtigen Ergebnissen führt. Für unsere Betrachtungen bis $\varepsilon^2 \approx 0,5$ stellt W eine fast „strukturunempfindliche“ Größe dar. Im Rahmen der Beobachtungsfehler werden die experimentellen Kurven durch beide W -Ansätze (35 a, b) wiedergegeben. Die in Abb. 7 zu ersehenden Unterschiede zwischen den Kurvenpaaren ändern sich mit variierender

Polydispersität nur geringfügig. Daß im folgenden willkürlich der Ansatz (35 b) verwendet wird, geschieht aus 3 Gründen:

1. Die Diskussion des monodispersen Grenzfalles (§ 10 a) zeigt, daß sich zwangsläufig damit eine Gültigkeitsgrenze für die Streuformel ergibt, die physikalisch sinnvoll ist und durch ein Ergebnis aus der parakristallinen Theorie²³ bestätigt wird.
2. Die Rechnung mit Ansatz (35 b) ermöglicht eine Vereinfachung, die in § 10 a ersichtlich wird.

$$I_P = 1/(1+k^2)^{(n+3)/2}, \quad I_{F1} = -W^2 2(n+1,5) \cdot k^2/(1+a k^2)^{n+3},$$

$$I_{F2} = \begin{cases} -\varepsilon^2 \frac{n-1}{n+1} \left[1/(1+a k^2)^{n+1} \right] - \left[\frac{W}{\varepsilon} (n+1) k^2/(1+a k^2)^{n+2} \right] & \text{für } n > 1, \\ 0 & \text{für } n < 1 \end{cases}$$
(36)

$$\text{mit } W = 1 + \varepsilon, \quad a = \frac{W}{\varepsilon} + 0,5, \quad k = \frac{u c}{2}.$$

Abb. 8 veranschaulicht die Kurvenverläufe für einige Beispiele. Zunächst soll der monodisperse Grenzfall untersucht werden, der einige instruktive Folgerungen gestattet.

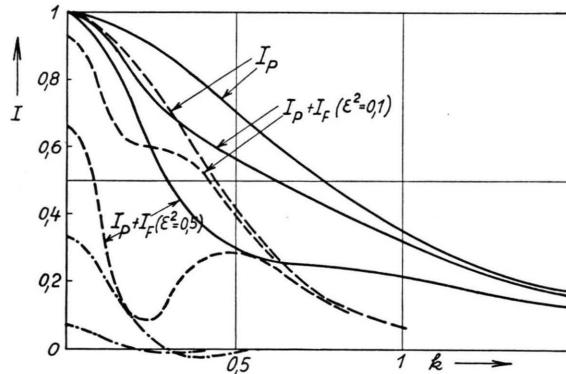


Abb. 8. Die theoretischen Intensitätskurven nach den Gl. (36) : ($I_F = I_{F1} + I_{F2}$) ; —— $g = 0,75$ ($n = 0$), --- $g = 0,3$ ($n = 5$). Jeweils die reine Partikelstreuung I_P und die Gesamtkurven (ohne I_V) bei zwei verschiedenen Packungsdichten. —— · · · —— die Komponenten ($-I_{F2}$) im Falle $g = 0,3$; —— · · · —— für $g = 0,75$ verschwindet I_{F2} .

a) Monodisperser Grenzfall

Mit Hilfe des bereits für I_P benutzten Grenzüberganges (23) erhält man aus (36) für $n \rightarrow \infty$:

$$I_{F1} = -W^2(uR)^2 e^{-(uR)^2 a/2};$$

$$I_{F2} = -\varepsilon^2 e^{-(uR)^2 a/2} \cdot \left[1 - \frac{W}{\varepsilon} \frac{(uR)^2}{2} \right].$$
(37)

Das Minimum der Kurve $I_{F1} + I_{F2}$ liegt bei

$$(uR)_F^2 = 2/a - \varepsilon^2/(W^2 - \varepsilon W/2)$$
(38)

3. Man setzt den Flüssigkeitseffekt auf alle Fälle gerade bei dichteren Packungen stärker in Rechnung als mit dem Ansatz (35 a).

§ 10. Diskussion des theoretischen Kurvenverlaufs (Abb. 8)

Normiert man die Streuformeln (20) und (33) derart, daß $I_P(0) = 1$, und setzt man die Parameterwerte (6), (19) und (34) ein, erhält man:

und verschiebt sich mit wachsender Packungsdichte nur geringfügig (vgl. Tab. 3). Die Höhe des Minimums im Verhältnis zum Wert von I_P an dieser Stelle ist dagegen mit ε^2 sehr veränderlich. Während es für $\varepsilon^2 = 0,1$ nur etwa -30% des I_P -Wertes ausmacht, ist für $\varepsilon^2 \approx 0,6$ bereits der Betrag von I_P erreicht. In diesem Grenzfall fällt also die Gesamtkurve vor ihrem ausgeprägten Maximum bis nach 0 ab. Für größere Packungsdichten liefert die Formel negative Intensitäten. Der Grund dafür liegt in dem für monodisperse Systeme größerer Dichten unzulässigen Ansatz, Abb. 4, der nur ein Maximum der Abstandsstatistik enthält. Das Auftreten negativer Intensitäten nach (36) zeigt also an, daß die Gültigkeitsgrenze überschritten ist. Sie liegt bei monodispersen Systemen bei

$$\varepsilon^2 < 0,6 \quad \text{für } g = 0.$$
(39)

Wie sich später zeigt, verschiebt sich diese Grenze mit zunehmender Polydispersität schnell nach größeren Packungsdichten. Der durch (39) gegebene Grenzwert ist physikalisch sehr vernünftig, da für $\varepsilon^2 = 0,6$ noch so viele Freiheiten in der Aneinanderlagerung der Teilchen bestehen, daß $P(r)$ nur ein diffuses Maximum enthält, was man folgendermaßen einsehen kann: Hexagonal dichteste Packung führt bei gleich großen Kreisscheiben auf eine Packungsdichte von 0,91. Erhöht man das den Teilchen bei dieser Dichte zustehende Gesamtvolumen um 50%, fällt die Packungsdichte auf $\varepsilon^2 = 0,6$, und der Abstand benachbarter Kreisscheiben beträgt im statistischen Mittel von Schwerpunkt zu Schwerpunkt $2x/\varepsilon = 1,3 \cdot 2x$. Die mittlere relative Abstandsschwankung benachbarter Teilchen hat demnach

ε^2	0,1		0,3		0,5		0,7	
W	$1 + \varepsilon$	$2 - \varepsilon$						
$(uR)_F$	0,63	0,55	0,67	0,68	0,68	0,68	0,69	0,49
$(uR)_{F1}$	0,66	0,59	0,78	0,80	0,83	0,93	0,86	1,02
I_F	0,28	0,37	0,57	0,53	0,80	0,62	1,02	0,73
I_{F1}	0,28	0,37	0,54	0,50	0,74	0,54	0,92	0,52
Q_F	0,31	0,40	0,63	0,60	0,90	0,69	1,15	0,79
Q_{F1}	0,30	0,40	0,62	0,58	0,88	0,67	1,10	0,69

Tab. 3. Abszissen (uR) und Ordinaten der Minima I_F und I_{F1} sowie das Verhältnis Q dieser Werte zum dortigen I_P -Wert, jeweils mit den beiden W -Ansätzen (35 a, b) berechnet, für den monodispersen Grenzfall ($g=0$) nach den Gl. (23) und (37).

schon den Wert $(1,3 - 1)100 = 30\%$. Aus der Theorie des idealen Parakristalls (HOSEMANN²³) ist bekannt, daß dann nur noch die Reflexe (100) usw. auftreten, die Reflexe (200) usw. aber bereits im diffusen Untergrund verschwinden. In diesem Falle hat dann die Abstandsstatistik praktisch nur noch ein Maximum bei etwa $1,3 \cdot 2x$, und der Ansatz, Abb. 4, wird sinnvoll.

Im Gegensatz zu (39) liegt die Gültigkeitsgrenze, von der ab negative Intensitäten entstehen, beim DEBYE-Ansatz (Abb. 3 a) bereits bei $\varepsilon^2 = 0,125$.

Aus Tab. 3 ist zu entnehmen, daß Lage und Höhe des I_F -Minimums um so mehr ausschließlich von der Komponente I_{F1} bestimmt werden, je geringer die Packungsdichte ist. Insbesondere spielt es – selbst bei großen Packungsdichten – keine Rolle, ob man das Verhältnis $Q_F = I_F/I_P$ oder $Q_{F1} = I_{F1}/I_P$ betrachtet. Da später nur die Höhe dieses Minimums im Verhältnis zum Wert der reinen Partikelstreuung an dieser Stelle in die Auswertung eingeht, genügt es also, sich auf die Diskussion der I_{F1} -Komponente zu beschränken. Im polydispersen Fall wird I_{F2} für den Verlauf von I_F in Minimumnähe noch unwesentlicher und korrigiert die Flüssigkeitsstreuung bei kleinen Winkeln nur derart, daß die Nullbedingung (4) erfüllt wird. In Tab. 3 sind ferner die Werte eingetragen, die unter Benutzung des Ansatzes $W = 2 - \varepsilon$ entstehen. Merkliche Abweichungen treten erst für $\varepsilon^2 > 0,5$ auf. Während beim Ansatz $W = 1 + \varepsilon$ die Vernachlässigungen von I_{F2} Werte liefern, die zwischen den durch beide Ansätze gegebenen Grenzkurven liegen, würde mit $W = 2 - \varepsilon$ eine Vernachlässigung von I_{F2} Daten ergeben, die aus dem gültigen I_F -Spielraum herausfielen. Außerdem liefert $W = 2 - \varepsilon$ nicht den physikalisch sinnvollen Gültigkeitsbereich (39), sondern stets positive Intensitäten, selbst im Grenzfall $\varepsilon^2 \rightarrow 1$. Da dann aber mit Sicherheit mehrere Flüssigkeits-

maxima auftreten würden, die die Formel nicht wiedergibt, müßte man nach einem anderen Gültigkeitskriterium suchen. Daher erscheint der gewählte Ansatz $W = 1 + \varepsilon$ zweckmäßig.

b) Die Komponente I_{F2}

$I_{F2}(0) = \varepsilon^2 \bar{v}^2 / \bar{v}^2$ kennzeichnet den Ordnungszustand des streuenden Systems (vgl. § 2). Da der Wert stets größer als (-1) ist, bewirkt er ein Absinken der Streukurve gegenüber dem $I_P(0)$ -Wert. Im Grenzfall monodisperser Systeme und $\varepsilon^2 \rightarrow 1$ wird $I_P(0) + I_F(0) = 0$. Mit wachsendem k fällt I_{F2} schnell ab, geht bei

$$k_0^2 \approx \frac{2}{\left(2n \frac{W}{\varepsilon} - 1\right)}$$

durch Null und ist danach praktisch vernachlässigbar, da ihr flaches Maximum bei etwa $2k_0^2$ sich nur noch auf höchstens das 0,125-fache des dortigen I_{F1} -Wertes erhebt, wie folgende Abschätzung zeigt (für $n > 1$):

$$\begin{aligned} \frac{I_{F2}(2k_0^2)}{I_{F1}(2k_0^2)} &= \frac{\varepsilon(n-1)(n+2)}{4W(n+1)(n+1,5)} \left[1 + \frac{\varepsilon}{2(2+n)W} \right] \\ &< \frac{\varepsilon}{4W} < 0,125. \end{aligned}$$

Für größere k kompensieren sich I_{F1} und I_{F2} weitgehend wegen ihres unterschiedlichen Vorzeichens. Aber bereits schon im negativen Gebiet kann I_{F2} gegen I_{F1} vernachlässigt werden. Betrachtet man den Ort k_m des I_{F1} -Maximums [Gl. (40)], so gilt:

$$\begin{aligned} \frac{I_{F2}(k_m)}{I_{F1}(k_m)} &= \frac{\varepsilon}{W} \frac{(n-1)(n+3)^2}{(n+1)(n+1,5)(n+2)} \left[\frac{1}{n+3} + \frac{0,5\varepsilon}{2W} \right] \\ &< \frac{\varepsilon}{W} 0,25 < 0,125. \end{aligned}$$

Lage und Form des I_{F1} -Maximums werden also durch I_{F2} kaum noch verändert. Berücksichtigt man,

daß der Bereich kleiner Winkel bei uns durch die Volumstreuung überlagert ist, genügt es, im beobachtbaren Bereich I_{F1} als Flüssigkeitskomponente zu betrachten. Lediglich im röntgenographischen Fall, wenn man Nullwertbetrachtungen anstellt, ist I_{F2} von Bedeutung.

c) Die I_{F1} -Komponente

Diese Kurve fällt mit wachsendem k , von Null ausgehend, schnell ab und hat bei⁴¹

$$k_m^2 = 1/a(n+2) \quad (40)$$

ein Minimum, das um so tiefer und steiler verläuft, je größer n und ε^2 sind. k_m variiert mit wachsendem ε^2 nur wenig und ist daher für die Auswertung keine aufschlußreiche Größe. Interessanter ist die Höhe des Minimums im Verhältnis zum dortigen I_P -Wert:

$$Q = I_{F1}(k_m)/I_P(k_m). \quad (41)$$

Der mathematische Zusammenhang von Q mit ε^2 und g ist sehr unübersichtlich, darum sind in Tab. 4 einige Q -Werte angegeben. Danach gilt folgende einfache Näherungsformel

$$\varepsilon^2 \approx 0,7 Q(1 + g^2) - 0,1. \quad (42)$$

Tab. 4 kann man auch die Gültigkeitsgrenze der Formeln (33) entnehmen: $Q > 1$ bedeutet negative Gesamtintensität in Minimumnähe. Das dann zu

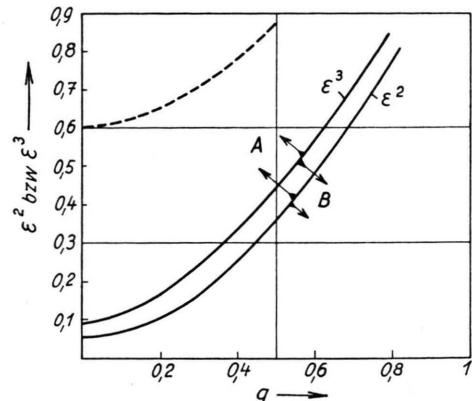


Abb. 9. Die durch die Kurven gekennzeichneten Parameterpaare gehören zu Streukurven, die gerade eine horizontale Wendetangente besitzen. Die Gültigkeitsgrenze folgt aus Tab. 4. ε^2 bzw. ε^3 = Packungsdichte; g = Polydispersität; —— Gültigkeitsgrenze der Formeln. A Gebiet mit Flüssigkeitsmaximum; B Gebiet ohne Maximum.

maximum aufweist. Als Kriterium wählt man zweckmäßig alle jene Grenzkurven mit den Parameterpaaren (ε^2, g) , in denen die Einbuchtung durch I_F gerade eine horizontale Wendetangente liefert. Differentiation und Auflösung nach k ist der unterschiedlichen Exponenten wegen [Gl. (33)] zu umständlich. Darum sollen die Steigungen der Einzelkurven m_P und m_F untersucht werden.

g	ε^2	ε^3								
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0					
0,75	0,20	0,17	0,40	0,38	0,56	0,56	0,71	0,73	0,94	0,95
0,53	0,23	0,21	0,47	0,46	0,66	0,68	0,83	0,87	1,10	1,15
0,42	0,25	0,23	0,51	0,51	0,71	0,76	0,89	0,98	1,17	1,27
0,30	0,27	0,25	0,55	0,55	0,77	0,80	0,98	1,03	1,26	1,35
0	0,30	0,32	0,62	0,70	0,88	1,02	1,10	1,30	1,44	1,70

Tab. 4. Q [Gl. (41)] in Abhängigkeit von Packungsdichte (II- und III-dimensional) und Polydispersität. Für Parameterkombinationen, zu denen ein $Q > 1$ gehört, sind die Streuformeln nicht mehr gültig.

wenig polydisperse bzw. zu dicht gepackte System wird nicht mehr durch den Ansatz Abb. 4 beschrieben. Auf Abb. 9 ist die Gültigkeitsgrenze eingezeichnet.

d) Grenzbedingung für diskontinuierliche Kleinwinkelstreuung

Es soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen die Gesamtkurve $I_P + I_F$ ein Flüssigkeits-

⁴¹ vgl. Anm. ⁴⁰, S. 20.

Soll der abfallende Verlauf von I durch ein Minimum und ein anschließendes Maximum unterbrochen werden, muß irgendwo $m_P + m_F > 0$ werden. Da m_P stets negativ ist, kann das nur im Bereich des äußeren I_F -Astes geschehen, für den $m_F > 0$ ist. Wird die maximale positive Steigung $m_{F\max}$ am Wendepunkt von I_F absolut größer als $|m_P|$ an dieser Stelle, liegt sicher ein Maximum der Gesamtkurve vor. Ist $m_{F\max} < |m_P|$, könnte an anderer Stelle noch ein Maximum auftreten. Dazu müßte jedoch m_P außerhalb der Wendepunktabszisse von I_F schneller

abnehmen als m_F . Das ist nicht der Fall. Nach kleineren Winkeln hin steigt $|m_P|$ an, mit größeren Winkeln geht I_F wenigstens annähernd so schnell nach Null wie I_P , im allgemeinen sogar weit schneller. Danach sind die Grenzkurven, an die sich horizontale Wendetangentialen ziehen lassen, gegeben durch $m_{F\max} + m_P = 0$. Die Kurvenschar, die dieser Bedingung genügt, wurde berechnet; die dazugehörigen Parameterkombinationen (g, ε^2) bzw. für den dreidimensionalen Fall (g, ε^3) sind als Kurven in Abb. 9 dargestellt. Koordinatenpaare oberhalb der Kurven gehören zu Intensitätsverläufen, die ein Maximum aufweisen, die darunterliegenden gehören zu maximumlosen Streukurven. Als Faustregel gilt

für das Auftreten eines Flüssigkeitsringes:

$$\begin{array}{ll} \varepsilon^2 + 0,1 > g & \varepsilon^3 > g \\ (\text{II-dimensional}) & (\text{III-dimensional}) \end{array} \quad (43)$$

Diese Beziehungen werden durch die experimentellen Kurven (II, Abb. 6–9) gut bestätigt. Die dreidimensionale Beziehung hat bereits HOSE-MANN¹⁰ auf Grund seiner Abschätzung als Kriterium dafür angegeben, daß sich sein Auswerterverfahren nach reiner Partikelstreuung anwenden läßt. Bei der Besprechung der Auswertmöglichkeiten (II, § 5 d) wird sich herausstellen, daß mit Hilfe einer Korrektur fast immer eine Auswertung nach Partikelstreuung möglich ist, auch wenn $\varepsilon^3 > g$ ist.

Über die Bildfehler in doppelfokussierenden Massenspektrometern und Massenspektrographen

Von H. HINTENBERGER und L. A. KÖNIG

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
(Z. Naturforsch. 12 a, 140–147 [1957]; eingegangen am 10. Dezember 1956)

Unter Vernachlässigung der Wirkung der Streufelder werden die Koeffizienten der von α_e^2 , $\alpha_e \beta$ und β^2 abhängigen Bildfehler B_{11} , B_{12} und B_{22} für Apparate, die aus einem elektrischen Radialfeld und einem dahintergeschalteten homogenen Magnetfeld bestehen, berechnet und die Bedingungen für die Korrektur dieser Bildfehler angegeben. Insbesondere werden die Bedingungsgleichungen für vollständige Doppelfokussierung zweiter Ordnung für solche Instrumente abgeleitet. (α_e = Öffnungswinkel, $\beta = \Delta v/v_0$ = relative Geschwindigkeitsabweichung.)

Da sich durch Anwendung des Prinzips der Doppelfokussierung¹ sowohl eine Erhöhung des Auflösungsvermögens als auch eine Steigerung der Lichtstärke erzielen läßt, finden doppelfokussierende Instrumente in der Massenspektroskopie in steigendem Ausmaß Verwendung.

Über die Bildfehler in solchen Instrumenten liegen bereits einige Arbeiten vor. So hat CARTAN² nach einer eingehenden Untersuchung über die Bildfehler homogener magnetischer Sektorfelder bei senkrechtem Ein- und Austritt sowie bei beliebigem Eintritt und fast senrektem Austritt auch die Abbildungseigenschaften einiger Feldkombinationen mit einem Ablenkinkel $\varphi_e = \pi/\sqrt{2}$ im elektrischen

Feld und senrektem Austritt des Hauptstrahls aus dem magnetischen Feld untersucht. Außerdem liegt eine sehr eingehende Untersuchung von MARSCHALL³ über die Bildfehler in Massenspektrographen vor, bei denen das magnetische und das elektrische Feld sich am gleichen Ort überlagern und der Hauptstrahl ebenfalls senkrecht zu den Feldgrenzen ein- und austritt. Für senrekten Ein- und Austritt ist der Öffnungsfehler für Apparate mit hintereinander geschaltetem elektrischem und magnetischem Feld von JOHNSON und NIER⁴ angegeben worden. Arbeiten über die Korrektur von Bildfehlern in doppelfokussierenden Instrumenten sind von CARTAN², JOHNSON und NIER⁴ und HINTENBERGER, WENDE und KÖNIG^{5, 6, 7} publiziert worden.

¹ J. MATTAUD U. R. HERZOG, Z. Phys. **89**, 786 [1934].
² L. CARTAN, J. Phys. **8**, 453 [1937].

³ H. MARSCHALL, Phys. Z. **45**, 1 [1944].

⁴ E. G. JOHNSON U. A. O. NIER, Phys. Rev. **91**, 10 [1953].

⁵ H. HINTENBERGER, Mass Spectroscopy in Phys. Research Nat. Bur. Stand. Circ. 522, S. 95 [1953].

⁶ H. HINTENBERGER, H. WENDE U. L. A. KÖNIG, Z. Naturforschg. **10 a**, 344 [1955].

⁷ H. HINTENBERGER, H. WENDE U. L. A. KÖNIG, Z. Naturforschg. **10 a**, 605 [1955]; **12 a**, 88 [1957].