

Eine Methode zur Verbesserung der Monochromasie bei Röntgen-Kleinwinkel-Untersuchungen

K. JUPE

Physikalisches Institut der Universität Jena (Direktor: Prof. Dr. W. Schütz)

(Z. Naturforschg. 21 a, 1997–2000 [1966] ; eingegangen am 14. Juli 1966)

Es wird eine Beziehung für die gestreute Intensität bei RÖNTGEN-Kleinwinkelaufnahmen an Systemen polydisperser Partikel angegeben. Daraus ergeben sich 2 Werte für die optimale Präparatdicke, von denen der eine maximale Streuintensität liefert, während der andere optimale Monochromasie der gestreuten Strahlung ermöglicht.

Um von polydispersen Systemen submikroskopischer Partikel Kleinwinkelstreuungen zu erhalten, die für das streuende System charakteristisch sind, ist es notwendig, mit möglichst monochromatischer Strahlung zu arbeiten. Messungen von SHULL und ROESS<sup>1</sup> zeigen eindringlich diese Notwendigkeit. Ein Kristallmonochromator, der die beste Monochromatisierung ermöglicht, läßt sich aber hier nur sehr bedingt anwenden, weil die Belichtungszeit bei Kleinwinkelstreuenaufnahmen ohne diesen schon bis zu einigen hundert Stunden betragen kann und durch das geringe Reflexionsvermögen eines Kristalls noch wesentlich erhöht würde. Derartig lange Belichtungszeiten sind aber meist untragbar.

Auch eine Monochromatisierung unter Ausnutzung der Totalreflexion<sup>2</sup> wird aus konstruktiven Gründen (z. B. Strahldivergenz) oft nicht möglich sein.

Wie im folgenden gezeigt wird, ist es jedoch möglich, durch optimale Bemessung der Präparatdicke in bestimmten Grenzen die durch schlechte Monochromasie entstehenden Fehlern zu verkleinern.

1. Die Streuintensität in Abhängigkeit von λ und d

Es ist allgemein üblich (z. B.<sup>3</sup>), die optimale Präparatdicke, d. h. die Dicke, bei der das Präparat maximale Streuenergie liefert, zu d = 1/μ anzugeben, wobei μ der Absorptionskoeffizient ist; dabei wurde σ ≪ μ angenommen (σ = Streukoeffizient).

Das ist aber wegen der Wellenlängenabhängigkeit von μ und σ nicht allgemein der Fall. Für diese

Wellenlängenabhängigkeit gilt (BLOCHIN<sup>4</sup> bzw. WARREN<sup>5</sup>).

μ(λ) = C1 ⋅ Z^3 ⋅ λ^3 = k1 ⋅ λ^3, (1)

σ(λ) = C2 ⋅ Q^2 ⋅ r ⋅ λ^2 = k2 ⋅ λ^2. (2)

Dabei ist Q die Differenz der Dichte der streuenden Partikeln gegenüber der Umgebung, Z die Ordnungszahl und r der Partikelradius. C1, C2, k1, k2 sind Konstanten.

Diese Gleichungen gelten hinreichend genau für λ > 0,1 Å, Gl. (1) allerdings nur dann mit konstantem C1 bzw. k1, wenn im betrachteten Wellenlängenbereich keine Absorptionskante des Präparates liegt.

Tab. 1 zeigt die für drei Präparate, die häufig in der Praxis vorkommenden Beispielen entsprechen, bei λ = 1,54 Å berechneten Verhältnissen σ/μ in Abhängigkeit vom Partikelradius r.

r in Å	σ für		
	Präp. 1	Präp. 2	Präp. 3
1,54	0,0035	0,01	0,014
15,4	0,035	0,1	0,14
154	0,35	1,0	1,42
1540	3,5	10	14,4

Tab. 1. σ/μ für verschiedene Präparate in Abhängigkeit von λ. Präparat 1: Organische Substanz in Lösungsmittel (etwa 1:1). Präparat 2: Organische Pulversubstanz. Präparat 3: Graphit.

Man erkennt hieraus, daß nur für kleine Partikelradien σ ≪ μ ist. Im folgenden wird deshalb die optimale Präparatdicke ohne diese Vernachlässigung berechnet.

Wird ein Präparat der Dicke d mit dem Absorptionskoeffizienten μ(λ) und dem Streukoeffizienten

<sup>1</sup> C. G. SHULL u. L. C. ROESS, J. Appl. Phys. 18, 295, 308 [1947].  
<sup>2</sup> G. DAMASCHUM, Exp. Techn. Phys. 13, 224 [1965].  
<sup>3</sup> A. GUINIER u. G. FOURNET, Small-Angle Scattering of X-Rays, J. Wiley & Sons, New York, Chapman & Hall, London 1955.

<sup>4</sup> M. A. BLOCHIN, Physik der RÖNTGEN-Strahlen, VEB Verlag Technik, Berlin 1957.  
<sup>5</sup> B. E. WARREN, J. Appl. Phys. 20, 96 [1949].



$\sigma(\lambda)$  mit monochromatischer RÖNTGEN-Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  durchstrahlt, so ergeben sich folgende drei Energieanteile:

1. Primärstrahl hinter dem Präparat  
(geschwächt durch Absorption und Streuung)

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-(\mu+\sigma) \cdot d}$$

2. absorbiert Anteil  
(wird im Präparat in andere Energieformen verwandelt)

$$I_2 = I_0 \cdot (1 - e^{-\mu \cdot d})$$

3. gestreuter Anteil  
(Strahlung, die außerhalb des Primärstrahles das Präparat verläßt)

$$I_3 = I_0 \cdot e^{-\mu d} \cdot (1 - e^{-\sigma d}) . \quad (3)$$

Mit  $I_3/I_0 = S$  gilt für das relative Streuvermögen

$$\begin{aligned} S(d, \lambda) &= e^{-\mu d} (1 - e^{-\sigma d}) \\ &= e^{-k_1 \lambda^3 d} (1 - e^{-k_2 \lambda^2 d}) . \end{aligned} \quad (4)$$

An Stelle von  $d = 1/\mu$  erhält man aus Gl. (4) mit  $\partial S / \partial d = 0$

$$d_{\text{opt}} = \frac{1}{k_2 \lambda^2} \ln \left( 1 + \frac{k_2}{k_1 \lambda} \right) = \frac{1}{\sigma} \ln \left( 1 + \frac{\sigma}{\mu} \right) . \quad (5)$$

(Für  $\sigma \ll \mu$  ergibt sich als Näherung der bekannte Wert  $d = 1/\mu$ .) Mit Gl. (4) erhält man

$$\begin{aligned} S_{\text{opt}} &= \frac{\sigma}{\mu + \sigma} \left( \frac{\mu + \sigma}{\mu} \right)^{-\mu/\sigma} = \frac{1}{1 + \varkappa} \left( 1 + \frac{1}{\varkappa} \right)^{-\varkappa} \\ &\quad \text{mit } \varkappa = \mu/\sigma . \end{aligned} \quad (6)$$

Gegenüber dem Wert  $d = 1/\mu$  ergibt sich ein Intensitätsgewinn bis zum Faktor 2,7.

## 2. Der Polychromasiefehler

Bei schlechter Monochromatisierung wird die Streukurve gegenüber der bei idealer Monochromasie verändert. Für die chromatisch verschmierte Streukurve gilt

$$\bar{\varphi}(\vartheta) = \int_0^\infty S(\lambda) A(\lambda) \varphi(\vartheta, \lambda) d\lambda . \quad (7)$$

Dabei bedeutet  $\varphi(\vartheta, \lambda)$  die relative Leistungsdichte der gestreuten Strahlung für die Wellenlänge  $\lambda$  und den Streuwinkel  $\vartheta$  bei monochromatischer Einstrahlung und  $A(\lambda)$  die spektrale Leistungsverteilung im Primärstrahl. Der durch die schlechte Monochromasie entstehende Fehler wird sicher kleiner, wenn  $d = d_\lambda$  ist, wobei  $d_\lambda$  sich aus der Bedingung  $\partial S / \partial \lambda = 0$  ergibt. Da-

bei ist für  $\lambda$  die am stärksten in der Primärstrahlung vertretene Komponente einzusetzen (meist Wellenlänge der verwendeten charakteristischen Strahlung). Dann werden durch den beiderseitigen Abfall von  $S(\lambda)$  die weniger stark vertretenen Komponenten der Primärstrahlung weiter unterdrückt.

Es ergibt sich:

$$d_\lambda = \frac{1}{k_2 \lambda^2} \ln \left( 1 + \frac{2 k_2}{3 k_1 \lambda} \right) = \frac{1}{\sigma} \ln \left( 1 + \frac{2 \sigma}{3 \mu} \right) . \quad (8)$$

Abb. 1 zeigt eine qualitative Darstellung von  $S(d, \lambda)$ .

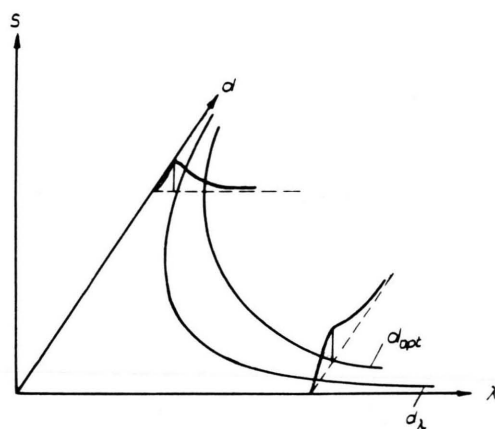


Abb. 1. Qualitative Darstellung des Streuvermögens  $S$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Präparatdicke  $d$ .  $d_{\text{opt}}(\lambda)$  und  $d_\lambda(\lambda)$  sind die durch Gl. (5) bzw. (8) gegebenen Kurven.

Für ein spezielles organisches Präparat ergeben sich nach Gl. (7) die in Tab. 2 angegebenen Werte.

Für beide Präparatabmessungen wurde die polychromatische Streukurve unter Annahme einer mit einem Halbwellenapparat erzeugten  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung unter Berücksichtigung des Bremspektrums berechnet. Die Röhrenspannung von 35 kV wurde gewählt, weil bei dieser das integrale Intensitätsverhältnis Eigenstrahlung/Bremsstrahlung am größten ist; bei 14 kV fällt das spektrale Maximum der Bremsstrahlung mit der Wellenlänge der  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung zusammen.

Die Berechnung von  $\bar{\varphi}$  nach Gl. (7) erfolgte mittels der SIMPSONschen Regel. Man sieht, daß die größten Abweichungen von der unverschmierten Kurve für  $U = 35$  kV und  $d = 1/\mu$  auftreten. Diese Abweichungen werden für  $d = d_\lambda$  bei gleicher Spannung auf weniger als die Hälfte verkleinert. Die kleinsten Abweichungen ergeben sich für  $U = 14$  kV,  $d = d_\lambda$ .

Streuwinkel $\vartheta$	$\varphi(\vartheta)$	1. $U = 35 \text{ kV}$ ; $d = 1/\mu$		2. $U = 35 \text{ kV}$ ; $d = d_\lambda$		3. $U = 14 \text{ kV}$ ; $d = d_\lambda$	
		$\overline{\varphi}(\vartheta)$	$\delta \text{ in } \%$	$\overline{\varphi}(\vartheta)$	$\delta \text{ in } \%$	$\overline{\varphi}(\vartheta)$	$\delta \text{ in } \%$
0	1,0000	1,0000	—	1,0000	—	1,0000	—
$2 \cdot 10^{-4}$	0,9780	0,9546	2,39	0,9684	0,98	0,9772	0,08
$4 \cdot 10^{-4}$	0,9151	0,8387	8,35	0,8836	3,44	0,9122	0,32
$8 \cdot 10^{-4}$	0,7012	0,5496	21,62	0,6365	9,23	0,6953	0,84
$12 \cdot 10^{-4}$	0,4497	0,3131	30,38	0,3906	13,14	0,4474	0,51
$20 \cdot 10^{-4}$	0,1086	0,0686	36,83	0,0929	14,46	0,1182	8,84

Tab. 2. Der Polychromasie-Fehler für verschiedene Röhrenspannungen und Präparatdicken. Partikelradius  $r=300 \text{ \AA}$ ;  $d_\lambda=0,0513 \text{ cm}$ ,  $d=1/\mu=0,160 \text{ cm}$ ,  $\delta=100 \cdot |[\overline{\varphi}(\vartheta) - \varphi(\vartheta)]/\varphi(\vartheta)|$ . Sämtliche Werte wurden für  $\alpha=0$  auf 1 normiert.

### 3. Messung der Gesamtstreuung bei verschiedener Strahlung

Zur Stützung der Überlegungen wurde mit Hilfe einer Zählrohrdifferenzkamera<sup>6</sup> eine Reihe von Messungen der auf den Primärstrahl bezogenen integralen Streuintensität für  $\text{MoK}_\alpha$ - und  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung an Aerosil (s. Tab. 3) durchgeführt. Zu diesem Zwecke mußte an der in<sup>6</sup> beschriebenen Kamera der Zählrohreintrittsspalt entfernt werden.

Die Messung der Streukraft für  $\text{AlK}_\alpha$ -Strahlung erfolgte auf photographischem Wege.

Aus Gl. (4) ergab sich, daß für eine vorgegebene Präparatdicke  $d_\lambda$  eine durch Gl. (8) gegebene Wellenlänge existiert (vgl. auch Abb. 1), für die die Streuintensität am größten ist. Nach dieser Gleichung wurde die optimale Präparatdicke für Aerosil ( $\text{SiO}_2$  in Pulverform) bei  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung unter Benutzung der früher von DAMASCHUN und JUPE<sup>7</sup> gefundenen Parameter berechnet.

Strahlung	Mo	Cu	Al
$\lambda \text{ in } \text{\AA}$	0,71	1,54	8,3
$S(d, \lambda)$ nach Gl. (4)	0,00545	0,0175	0,00016
gemessen	0,004 $\pm 0,0019$	0,0174 $\pm 0,0011$	0,00018 $\pm 0,00004$

Tab. 3. Berechnetes und gemessenes relatives Streuvermögen  $S(d, \lambda)$  für Aerosil ( $R_0=103 \text{ \AA}$ ,  $n=0,48$ ;  $d_\lambda=39 \mu\text{m}$ ).

Die Ergebnisse sind in Tab. 3 mit den nach Gl. (4) berechneten Werten vergleichbar zusammengestellt. Diese Werte wurden als Mittelwerte aus je etwa 40 Messungen erhalten. Dabei ergab sich der angegebene statistische Fehler. Man erkennt, daß für  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) das integrale Streuvermögen am größten ist und sowohl für  $\lambda > 1,54 \text{ \AA}$  als auch für  $\lambda < 1,54 \text{ \AA}$  kleiner wird.

<sup>6</sup> L. KAHOVEC u. H. RUCK, Z. Elektrochem. 57, 859 [1953].

### 4. Veränderung der Streukurve bei unterschiedlicher Präparat-Anpassung

Um den Einfluß der Präparatdicke auf die Polychromasiefehler zu prüfen, wurden mit der erwähnten Zählrohrdifferenzkamera Streukurven von Aerosilpräparaten verschiedener Dicke gemessen. Dabei wurde zunächst  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung benutzt, wobei die Anwendung des Filterdifferenzverfahrens die Gewähr gab, eine Streukurve zu erhalten, die monochromatischer Strahlung entspricht. Anschließend wurde eine Wolframröhre bei einer stabilisierten Gleichspannung von 30 kV verwendet. Die kleinste auftretende Wellenlänge beträgt bei dieser Spannung  $0,41 \text{ \AA}$ , das Maximum der Intensität des Bremspektrums liegt bei  $0,62 \text{ \AA}$ . Es wurde hier Bremsstrahlung benutzt, um die Abweichungen, die auch bei Verwendung von charakteristischer Strahlung auftreten, besonders deutlich zeigen zu können. Von anderen Autoren (vgl. <sup>8</sup>) wurde ebenfalls für Kleinwinkel-Untersuchungen gelegentlich Bremsstrahlung verwendet.

Der energetische Schwerpunkt des hier benutzten Bremspektrums liegt bei  $\lambda_s=0,90 \text{ \AA}$ . Dieser Wert muß zugrunde gelegt werden, wenn man eine unter den angegebenen Bedingungen gemessene Streukurve ohne Berücksichtigung der durch Gl. (4) gegebenen Abhängigkeit der Streuintensität von  $\lambda$  und  $d$  auswertet. Es wurden Aerosil-Präparate verschiedener Dicke verwendet, und zwar ein Präparat, dessen Dicke entsprechend Gl. (8) annähernd auf  $\lambda_s$  abgestimmt war, sowie zwei weitere, welche an Wellenlängen von  $1,8 \text{ \AA}$  bzw.  $0,45 \text{ \AA}$  angepaßt wurden. Sämtliche Messungen sind unter festgehaltenen Bedingungen (Röhrenspannung, Stromstärke, Kamera) an einer stabilisierten Anlage durchgeführt worden. Die erhaltenen Meßwerte sind in Abb. 2 dargestellt.

<sup>7</sup> G. DAMASCHUN u. K. JUPE, Plaste und Kautschuk 7, 298 [1960].

<sup>8</sup> R. HOSEMAN, Z. Phys. 113, 751 [1939].

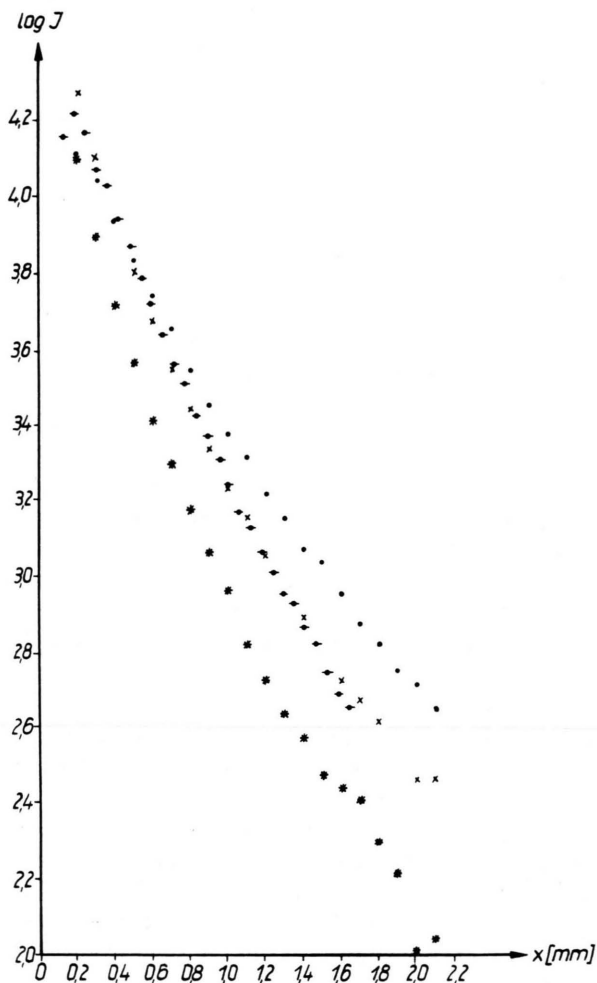


Abb. 2. Aerosil-Streukurven mit verschiedenen Präparatdicken gemessen.

1. ● Filterdifferenzmessungen;
2. × Präparat angepaßt an  $\lambda=0,90 \text{ \AA}$ ;
3. ● Präparat angepaßt an  $\lambda=1,8 \text{ \AA}$ ;
4. \* Präparat angepaßt an  $\lambda=0,45 \text{ \AA}$ .

Abszisse ist die Zählrohereinstellung  $x$ , Ordinate die Impulszahl bei konstantem Zeitintervall.

Kurve 1 ist die mit Hilfe des Filterdifferenzverfahrens gewonnene Streukurve, die streng monochromatischer Strahlung entspricht. Dabei wurden die Abszissenwerte mit dem Faktor  $\lambda_s/\lambda_{Cu} = 0,90/1,54$

multipliziert, um diese Kurve direkt mit den übrigen vergleichen zu können. Kurven 2, 3 und 4 wurden mit der Wolframröhre erhalten.

Die Werte der Kurve 2 entsprechen dem etwa an  $\lambda_s$  angepaßten Präparat, Kurve 3 dem  $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$  und Kurve 4 dem  $\lambda = 0,45 \text{ \AA}$  entsprechenden Präparat. Man erkennt, daß die Kurven 1 und 2 annähernd identisch sind, während die beiden anderen Kurven in ihrem Verlauf abweichen.

Wenn man diese Streudiagramme ohne Kenntnis der oben angegebenen Gln. (4) und (7) auswertet, wird man bei jeder der Kurven 2, 3 und 4 gleiche Wellenlänge, nämlich  $\lambda_s = 0,90 \text{ \AA}$  zugrunde legen, da die Röhrendaten nicht verändert wurden. Die Auswertung nach SHULL und ROESS<sup>1</sup> ergibt Tab. 4.

Kurve	Präparat angepaßt an	$R_0$	$n$
1	(Filterdifferenz)	100 $\text{\AA}$	0,5
2	$\lambda = 0,90 \text{ \AA}$	104 $\text{\AA}$	0,48
3	1,8 $\text{\AA}$	72 $\text{\AA}$	0,4
4	0,45 $\text{\AA}$	122 $\text{\AA}$	0,4

Tab. 4.

Kurve 1 ist nicht chromatisch verfälscht, da sie mit Hilfe des Filterdifferenzverfahrens erhalten wurde. Dem Ergebnis von Kurve 1 sehr nahe gelegen ist der Wert, welcher mit dem an  $\lambda_s = 0,90 \text{ \AA}$  angepaßten Präparat erhalten wurde, während die schlecht angepaßten Präparate mit großen Fehlern behaftete Resultate ergeben.

Benutzt man Eigenstrahlung mit überlagertem Bremsspektrum an Stelle der reinen Bremsstrahlung zur Untersuchung entsprechend schlecht angepaßter Präparate, dann würden, wie einfache numerische Integrationen zeigen, die Abweichungen etwa 50% der hier erhaltenen Fehler betragen und entsprechen den in Tab. 2 angegebenen Abweichungen.

Es ist also aus Gründen der Monochromasie vorteilhaft, die Präparatdicke an die effektive Wellenlänge der verwendeten Strahlung anzupassen.

Herrn Prof. Dr. W. SCHÜTZ möchte ich für sein Interesse am Zustandekommen der Arbeit herzlich danken.