

Aufbau einer Röntgenkleinwinkelstreuanlage und Untersuchung von ZrO_2 -Solen und weiterer Systeme

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Dipl. Chem. Björn A. Schmid
aus Nürtingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. H. Bertagnolli
Mitberichter:	Prof. Dr. K. Müller
Tag der mündlichen Prüfung:	22.02.2005

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart
2005

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit unter Anleitung meines wissenschaftlichen Lehrers und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt habe.

Stuttgart, im Februar 2005

Die Ärzte sollen nicht sagen, den habe ich geheilt,
sondern der ist mir nicht gestorben, so könnte man
auch in der Physik sagen, ich habe davon Ursachen
angegeben, wovon man am Ende die Absurdität nicht
zeigen kann, anstatt zu sagen, ich habe erklärt.

Georg Christoph Lichtenberg (1742-1799)

Danksagung

Die Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit entstanden in der Zeit von März 1996 bis Februar 2001 unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Bertagnolli am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. H. Bertagnolli bedanken, der mir die Möglichkeit gab an einem Projekt mit ungewissem Ausgang selbständig zu arbeiten, und ohne dessen Unterstützung diese Arbeit nicht gelungen wäre.

Ich danke Hans Georg Krauthäuser, Birgit Knoblich und Herrn Prof. Gerber für die Unterstützung bei der Einarbeitung in die von Ihnen entwickelten und eingesetzten Computerprogramme.

Weiterhin gilt mein Dank Andrea Grüb und H. Dr. Clauss für die Einführung in die Herstellung von Zirkoniumdioxid-Fasern.

Ich möchte mich bei allen meinen Kollegen am Institut für die gute Zusammenarbeit bedanken, ohne deren Zutun und Anregungen die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Besonderer Dank gilt Rotraut Merkle für die Unterstützung bei den Weitwinkelstreuexperimenten, Ulrich Reinöhl für die EXAFS-Untersuchungen, Ulrich Eberhardinger, Martin Feth und Gerhard Heusel für die vielen Diskussionen und vor allem Isabella Waldner, die besonders in den letzten Jahren wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Nicht vergessen möchte ich die "guten Geister" des Instituts, die für die guten Arbeitsbedingungen unverzichtbar sind. Besonders danke ich Herrn Dr. Leicht, Frau Hoppe, Frau Zauser und den vielen handwerklich begabten Händen aus der mechanischen Werkstatt und der Elektrowerkstatt.

Meinen Eltern und meinen Schwestern gebührt Dank für die große Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	8
Abbildungsverzeichnis	9
1 Einleitung und Aufgabenstellung	11
2 Zirconiumdioxid-Eigenschaften und Anwendung	14
2.1 Zirconiumdioxid	14
2.1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften	14
2.1.2 Struktur	14
2.1.3 Dotiertes Zirconiumdioxid	17
2.2 Der Sol-Gel-Prozess	17
2.3 Zirconiumsalzlösungen	19
2.4 Zirconiumalkoholate	20
3 Grundlagen der Kleinwinkelstreuung	22
3.1 Der Streuvorgang	24
3.2 Die Röntgenkleinwinkelstreuung	27
3.2.1 Die Streufunktion	27
3.2.2 Korrelationsfunktion nach DEBYE und BUECHE	28
3.2.3 Invariante	29
3.2.4 Gyrationradius (Trägheitsradius)	30
3.2.5 Systeme	32
3.2.6 Biologische Systeme	32
3.2.7 Besondere Streukurven	33
3.2.8 Fraktale Dimension	34

3.2.9	Streuung an Fraktalen	37
3.3	Exp. Aspekte der Röntgenkleinwinkelstreuung	40
3.3.1	Absolutintensität	40
3.3.2	Detektoreffizienz ϵ	40
3.3.3	Transmission T	41
3.4	Inverse Probleme	42
3.5	Kollimationsfehler	42
3.5.1	Strahlbreitenverschmierung	43
3.5.2	Strahllängenverschmierung	45
3.5.3	Wellenlängenverschmierung	46
3.5.4	Weitere experimentelle Fehler	46
3.5.5	Zusammenfassung	47
3.6	Korrekturen	48
3.6.1	Korrektur nach GUINIER und FOURNET	48
3.6.2	Korrektur nach LAKE	50
3.6.3	Korrektur nach GLATTER	51
3.6.4	Korrektur nach STROBL	53
3.6.5	Korrektur nach VONK	54
3.6.6	Korrektur nach DEUTSCH und LUBAN	55
3.6.7	Korrektur nach GERBER	55
3.6.8	Korrektur nach KRAUTHÄUSER	58
3.6.9	Weitere Methoden	59
3.7	Aggregationsverhalten	60
3.8	Röntgenbeugung	61
4	Experimente	63
4.1	Die Kratky-Kamera	63
4.2	Modifizierung, Justierung und Kalibrierung	65
4.2.1	Modifizierung	65
4.2.2	Justierung	65
4.2.3	Winkelkalibrierung	67
4.2.4	Intensitätskalibrierung	67
4.2.5	Detektoreffizienz	67

4.3	Test des Auswerteprogramms	68
4.4	Octadecanol-1	70
4.5	Silberstearat	70
4.5.1	Herstellung von Silberstearat	72
4.6	Diocetyltrimethylammoniumbromid, DODAB	72
4.7	Messungen an mesoporösen Silicaten	74
4.8	Gerbsäure, Tannin	78
4.9	Kollagene	79
4.10	Streuung an kolloiden Zirconiumdioxid-Proben	79
4.10.1	Charakterisierung des Niederschlags	80
4.10.2	Hydrolysezeit	82
4.10.3	HCl - HBr	82
5	Zusammenfassung	85
6	Summary	87
A	Auswerteprogramme	93
A.1	Das Programm <code>sv_berechnung</code>	93
A.1.1	Beispieldateien	95
A.2	Das Programm <code>profil</code>	98
A.3	Das Programm <code>falte</code>	100
A.4	Das Programm <code>entfaltung</code>	100
A.4.1	Die Steuerdatei <code>qp.ste</code>	102
A.4.2	Die Daten-Datei und die Strahlprofil-Dateien	104
A.4.3	Die Filterfunktion <code>cq_file.txt</code>	104
	Literaturverzeichnis	107

Tabellenverzeichnis

1.1	Auswahl der Einsatzgebiete moderner keramischer Hochleistungswerkstoffe	12
2.1	Kristallographische Daten des Zirkoniumdioxid	15
3.1	Methoden zur Untersuchung kondensierter Materie	23
3.2	Zusammenhang von Trägheitsradius und geometrischen Parametern . .	32
3.3	Korrelationsfunktionen und Streufunktionen für verschiedene geometrische Figuren	34
3.4	Korrelationsfunktion und Streufunktion von Fraktalen	39
3.5	Zusammenhang von Fraktaler Dimension D_m bzw. D_s mit der Steigung der Streukurve bei hohen Streuvektoren	39
3.6	Verfahren zur Entfaltung von Röntgenkleinwinkelstreu曲ven	49
3.7	Fraktale Dimensionen von Kolloidteilchen für unterschiedliche Aggregationsmodelle aus Computersimulationen	61
4.1	Wichtige Daten zum experimentellen Aufbau	64
4.2	Übersicht der Absorption von Cu-Strahlung durch Nickel	65
4.3	Vergleich der Reflexe von Silberstearat	72
4.4	Vergleich der Literaturdaten mit der Messung an Dioctadecyldimethylammoniumbromid, DODAB	73
4.5	Reflexe der verschiedenen Zirkoniumoxid-Modifikationen	80
4.6	Vergleich der EXAFS-Daten	83
4.7	Partikelradien aus SAXS-Messungen	84

Abbildungsverzeichnis

2.1	Elementarzelle des Baddeleyit	15
2.2	Phasendiagramm der Mischung ZrO_2/Y_2O_3	18
2.3	Struktur des $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ -Ions.	20
3.1	BRAGG-Bedingung	24
3.2	Streuvorgang	26
3.3	Küstenlinien-Problem	36
3.4	Doppelt logarithmische Auftragung $P = f(\epsilon)$	37
3.5	Sierpiński-Teppich	38
3.6	Kratky-Geometrie	43
3.7	Einfluss des Strahlbreitenprofils auf die Streukurve	44
3.8	Einfluss des Strahllängenprofils auf die Streukurve	45
3.9	Dreiecksfunktion zur Glättung	52
4.1	Blendensystem nach Kratky	64
4.2	Nullstrahl	66
4.3	Fluoreszenz von Eisenfolie	68
4.4	Vergleich einer idealen und einer mit dem Strahlprofil gefalteten Streukurve eines kugelförmigen Streuers mit einem Radius von 8 nm	69
4.5	Test des Programms entfaltung : kugelförmige Streugeometrie mit einem Radius von 4 nm	69
4.6	Kleinwinkelstreukurve von Octadecanol-1	71
4.7	Kleinwinkelstreukurve von Silberstearat	71
4.8	Kleinwinkelstreukurve von Dioctadecyldimethylammoniumbromid, gefaltet mit der gemessenen Streugeometrie	73
4.9	Streukurve und Untergrund einer Kapillare eines mesoporösen Silicates	75

4.10	Streukurve und Näherung eines mesoporösen Silicates	76
4.11	Anpassung einer Streukurve einer idealen Kugel	76
4.12	Struktur eines Tannins	77
4.13	Streukurven von Tannin-Lösungen in unterschiedlichen Konzentrationen; 10%, 5% und 2%-ig	78
4.14	Diffraktogramme der Kristallisation von ZrO_2	81
4.15	Korrelationsfunktion von ZrO_2 aus Röntgendaten	81
4.16	Auswertung der Kleinwinkelstreukurven mit <code>flood</code> des mit HCl pepti- sierten ZrO_2 -Sol	83
6.1	Collimating system according to KRATKY	88
6.2	Definition of terms	88
6.3	SAXS diffraction patterns of silver stearat	89
6.4	Testing of the programm <code>entfaltung</code> : ideal spherical scattering system with radius 4 nm	90
6.5	Flow chart of computer programm	91
A.1	Veränderung des Strahlbreitenprofils durch das Programm <code>profil</code> . . .	98
A.2	Veränderung des Strahllängenprofils durch das Programm <code>profil</code> . . .	99
A.3	Schematische Darstellung des Programmablaufs	101
A.4	Entfaltete Streukurve nach unterschiedlicher Anzahl an Iterationen . .	106

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Keramische Werkstoffe werden von Menschen seit einigen tausend Jahren verwendet. Von frühen silicatischen Tonen hat sich die Keramik* zu einem modernen Werkstoff mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten weiterentwickelt [1]. So zahlreich die Herstellungsverfahren und die verwendeten Atomsorten sind, so schwierig ist es eine Keramik mit einfachen Kriterien von anderen Werkstoffen abzugrenzen [2,3]. Vereinfacht werden als Keramik nichtmetallische, temperaturbeständige, kristalline Werkstoffe bezeichnet. Keramische Werkstoffe sind im Wesentlichen Oxide, Nitride und Carbide, die auf Grund ihrer guten thermischen und mechanischen Eigenschaften häufig im Hochtemperaturbereich eingesetzt werden. Keramiken finden ihren Einsatzbereich aber auch in elektrooptischen oder piezoelektrischen Bereichen, als Wärmetauscher, als Ventilmaterialien und im Bereich der Hochtemperatursupraleiter (z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$). Einige ausgewählte Einsatzgebiete von Keramiken sind in Tabelle 1.1 dargestellt.

Diese vielfältigen Einsatzmöglichkeiten haben die Materialwissenschaft seit einigen Jahren zu einem der am stärksten wachsenden Bereiche gemacht. Von Seiten der Industrie besteht ein enormer Bedarf an neuartigen und für spezielle Anwendungen optimierten Werkstoffen. Gerade im Bereich der Hochleistungswerkstoffe, also bei Materialien mit extremer mechanischer und thermischer Belastbarkeit, sind Keramiken wesentlich besser einsetzbar als Polymere oder Metalle und Legierungen. Vor allem Zirconiumdioxid ist auf Grund seiner hohen Temperaturbeständigkeit ein wichtiges Material, was durch die Vielzahl der Publikationen zu diesem Thema belegt wird. Regelmäßige Konferenzen zu diesem Thema werden durch die Keramischen Gesellschaften aus

*griech. *keramos* - Ton, od. aus Ton Hergestelltes

Tabelle 1.1: Auswahl der Einsatzgebiete moderner keramischer Hochleistungswerkstoffe

Eigenschaften	Einsatzgebiet	Keramik
Mechanische Härte	Schleifmittel	SiC, Al ₂ O ₃
	Schneidewerkzeuge	SiAlON, TiN
Temperaturbeständigkeit	Schweißdüsen, Wärmetauscher	Si ₃ N ₄
Elektrische Leitfähigkeit	Hochtemperaturleiter	TiB ₂
	Piezoelektrika	BaTiO ₃

Deutschland, Japan und den Vereinigten Staaten abgehalten und zeigen die Weiterentwicklung, die Vielfalt der Untersuchungen und Wichtigkeit der Anwendungen dieser Systeme [4, 5].

Eine große Bedeutung erlangten in letzter Zeit vor allem die Faserverbundkeramiken auf Basis von ZrO₂-Fasern. Diese können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Zum einen können Cellulose-Fasern mit Zirconiumsalzen imprägniert werden, anschließend erfolgt bei hoher Temperatur das Abbrennen der organischen Bestandteile. Zum anderen kann ein Verfahren genutzt werden, welches hauptsächlich bei der Herstellung von Aluminiumoxidfasern eingesetzt wird. Die Polymerisation der Fasern erfolgt hierbei aus einer wässrigen Lösung von Salzen. Diese wird durch Erhitzen soweit konzentriert, dass eine für den Spinnvorgang ausreichend viskose Lösung entsteht [6].

Eine weitere Möglichkeit wurde am Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart entwickelt. Ausgehend von einem durch Säurezugabe stabilisierten Partikel-Sols können nach Zugabe eines Polymers Y₂O₃-stabilisierte ZrO₂-Fasern hergestellt werden [7, 8]. Bei dieser Herstellungsmethode treten allerdings Probleme auf, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollten.

Neue Anforderungen an Materialien bedeuten häufig neue Zusammensetzungen der Werkstoffe, um bestimmte Eigenschaften zu optimieren, und die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren. Oft ist der einzige Weg zur Synthese neuartiger Materialien nur durch die Verwendung von Vorstufen möglich, welche die einzelnen Komponenten der späteren Keramik bereits vorgebildet enthalten. Bei diesem nasschemischen Verfahren, dem Sol-Gel-Prozess, ist nach CORRIU und LECLERQC [9] die genaue Kenntnis der Reaktionen der Vorstufen wichtig, um die Eigenschaften der keramischen Materialien

beeinflussen zu können. Sie beschreiben den Vorteil dieses nasschemischen Verfahrens, durch welches die "... Vorstufen in Form von Monolithen, Filmen, Fasern oder Pulvern mit einheitlicher Partikelgröße aus dem Gelzustand erhalten werden können ". Die Partikelgrößen hängen jedoch stark von den chemischen und physikalischen Bedingungen während der Reaktion ab.

Die Bestimmung der Partikelgrößen kann über mikroskopische oder mechanische Verfahren wie z. B. Sedimentation, Zentrifugation, erfolgen. Die wichtigsten Verfahren zur Charakterisierung sind allerdings Streumethoden. Licht-, Neutronenkleinwinkel- und Röntgenkleinwinkelstreuung sind die am häufigsten angewendeten Verfahren, besitzen aber unterschiedliche Vor- und Nachteile, was den Aufbau der Experimente, die Breite der untersuchbaren Systeme und die Auswertung der Daten betrifft.

Die Vorteile der in dieser Arbeit verwendeten Röntgenkleinwinkelstreuung liegen im relativ einfachen experimentellen Aufbau, der großen Breite der untersuchbaren Systeme und im vorliegenden Fall des ausreichenden Kontrastes der hier untersuchten ZrO_2 -Proben. Um diese Untersuchungen durchführen zu können, musste zunächst eine Röntgenkleinwinkelstreuanlage vom Kratky-Typ am Institut aufgebaut werden. Nach der aufwändigen Justierung und Kalibrierung wurden verschiedene aus der Literatur bekannte Systeme untersucht, um die experimentellen Parameter zu überprüfen. Anschließend wurden kolloide Zirkonoxid-Systeme untersucht, um den Einfluss der verschiedenen Synthesebedingungen zu ermitteln.

Ein allgemeines Problem bei der Verwendung von Streumethoden ist die Interpretation der erhaltenen Daten. Die Korrektur der Messdaten und ihre Analyse verlangen die exakte Kenntnis der Auswerteprogramme, um die Vor- und Nachteile der Analysemethoden einschätzen zu können. Besonders die Entfaltung der Streukurve mit den Apparatfunktionen ist im Kleinwinkelstrebereich ein aufwändiges Verfahren. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst versucht, unter der großen Anzahl der frei verfügbaren Programme, eine geeignete Auswertesoftware auszuwählen. Schließlich wurde ein eigenes Computerprogramm entwickelt, welches die Auswertung der erhaltenen Messdaten erlaubt. Das Computerprogramm wurde an theoretischen und experimentellen Datensätzen überprüft.

Kapitel 2

Zirconiumdioxid-Eigenschaften und Anwendung

2.1 Zirconiumdioxid

2.1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Zirconium, Zr, kommt in der Natur in gebundener Form als Silicat (ZrSiO_4 , *Zirkon*) und als Dioxid (ZrO_2 ; *Zirkonerde, Baddeleyit*) vor [10]. Das Dioxid hat einen Schmelzpunkt von 2340°C und bei Raumtemperatur eine Dichte von $\rho = 5,89 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. ZrO_2 ist chemisch gegenüber Säuren und Laugen sehr beständig.

ZrO_2 wird neben seiner Verwendung zur Wärmedämmung im Ofenbau, als Weißpigment in der Porzellanherstellung, als Neutronenreflektor und dotiert mit Y_2O_3 als Nernst-Stift in IR-Geräten eingesetzt.

2.1.2 Struktur

Das Zirconiumdioxid besitzt bei Raumtemperatur eine monokline Modifikation, die reversibel bei 1170°C in eine tetragonale und bei 2300°C in eine kubische Struktur übergeht. Die kristallographischen Kenngrößen der Elementarzellen sind in Tabelle 2.1 dargestellt [11], in Abbildung 2.1 ist ein Strukturausschnitt mit Elementarzelle der monoklinen Modifikation gezeigt [11, 12]. Eine weitere orthorhombische Modifikation, mit $a=0,5042$, $b=0,5257$ und $c=0,5092$ nm, wird in der Literatur zwar diskutiert [13], entsteht aber nur bei sehr hohen Drücken und Temperaturen.

Tabelle 2.1: Kristallographische Daten von Zirconiumdioxid nach [11, 14]

Modifikation/ Raumgruppe	Temperatur	Zellparameter /Å	Winkel
monoklin/ $C_{2h}^5; P2_1/c$	$T < 1170 \text{ }^\circ\text{C}$	$a = 5.169; b = 5.232;$ $c = 5.341$	$\beta = 87^\circ 45'$
tetragonal/ $D_{4h}^{15}; P4_2/nmc$	$1170 \text{ }^\circ\text{C} < T < 2300 \text{ }^\circ\text{C}$	$a = 5.085; c = 5.166$	
kubisch/ $O_h^5; Fm3m$	$2300 \text{ }^\circ\text{C} < T < 2340 \text{ }^\circ\text{C}$	$a = 5.1$	

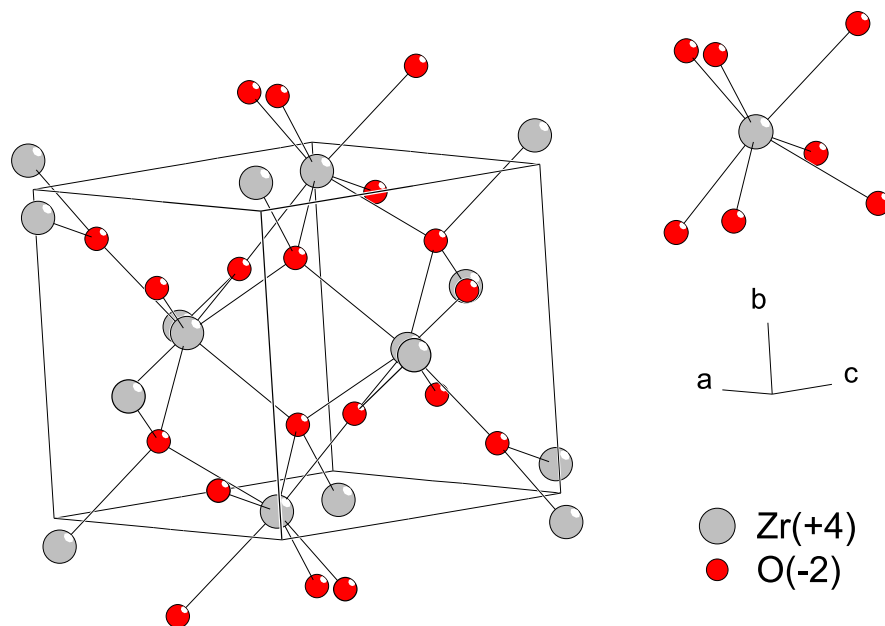


Abbildung 2.1: Projektion der Struktur von Baddeleyit mit Elementarzelle (monoklines ZrO_2 , Raumgruppe $P2_1/c$); Der Ausschnitt rechts oben verdeutlicht die Koordinationszahl sieben des Zirconiums

Die Strukturuntersuchungen der reinen Zirconiumdioxide und der Mischoxide mit Zirconiumdioxidanteilen größer 90% sind sehr zahlreich und wurden sowohl mit Hilfe der Raman-Spektroskopie [13–25] als auch mit Hilfe der Röntgenbeugung [13, 14, 25–30] und ergänzenden Methoden wie der Thermoanalyse, der Infrarot-Spektroskopie und der Elektronenmikroskopie untersucht. Die Synthese der untersuchten Zirconiumdioxide für diese Strukturuntersuchungen erfolgte sowohl nach klassischen Sintermethoden als auch nach dem Sol-Gel-Verfahren [31–33]. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Untersuchung der Einflüsse, die durch thermische Behandlung, Dauer der thermischen Auslagerung, durch die chemische Zusammensetzung und die pH-Abhängigkeit bei der Fällung von Zirconiumdioxid aus wässriger Lösung auf die sich bildende Phase und die Phasenumwandlungen entstehen.

Besonders der sogenannte **martensitische** Übergang, der Übergang vom tetragonalen zum monoklinen ZrO_2 , ist von wissenschaftlichem Interesse, da er bei vielen keramischen Materialien und Metallen festgestellt werden kann und für die Stabilität der Funktionsmaterialien von großer Bedeutung ist [5, 34–37]. Als martensitisch werden Phasenübergänge im Festkörper bezeichnet, die nach erster Ordnung diffusionslos ablaufen. Der Phasenübergang wird kinetisch und morphologisch dominiert von der Verformungsenergie, die durch eine scherungsähnliche Spannung entsteht [38]. Da der martensitische Übergang des ZrO_2 mit einer Formänderung und einer Volumenzunahme der Elementarzelle verbunden ist, ist er für das kompakte Material zerstörend. Im Gegensatz dazu verhilft dieser spannungsinduzierte Übergang kleineren Partikeln zu einer größeren Stabilität. Da die Transformation auch durch Risse im Material hervorgerufen werden kann, erhöhen sich die Stabilität und die Härte des Materials bei der Umwandlung, da diese Hohlräume durch die Volumenzunahme beim Phasenübergang aufgefüllt werden können. Bei kleineren Partikeln wird die Übergangstemperatur abgesenkt. So existiert metastabiles, tetragonales ZrO_2 bei Raumtemperatur nur im Falle von Partikeln mit Durchmessern kleiner als ~ 30 nm [34].

Tetragonales ZrO_2 lässt sich bei Temperaturen unterhalb des eigentlich stabilen Phasenbereich von ca. 1170°C herstellen, da es bei der Kristallisation von nach dem Sol-Gel-Prozess hergestellten ZrO_2 bei der thermischen Behandlung oberhalb 400°C [39, 40] entsteht.

Ein wichtiges Ziel der zahlreichen Untersuchungen der Phasentransformation ist die theoretische Erfassung der Keimbildung. Da der Phasenübergang erster Ordnung

ist, müssen die beiden Phasen gleichzeitig existent sein. Da er aber sehr schnell, sogar mit Schallgeschwindigkeit abläuft und auch noch bei sehr tiefen Temperaturen erfolgen kann (wenige Kelvin), muss die Aktivierungsenergie sehr gering sein. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist also vor allem von der Keimbildungsgeschwindigkeit abhängig.

2.1.3 Dotiertes Zirconiumdioxid

Durch den Einbau von Fremdoxiden, wie z. B. CaO, MgO, Y₂O₃, Al₂O₃ oder CeO₂ in die Zirconiumdioxid-Elementarzelle kann dieser monoklin-tetragonal-Phasenübergang vermieden werden, wie am Beispiel des Phasendiagramms Zirconiumdioxid/Yttriumdioxid in Abbildung 2.2 [41] zu erkennen ist. Man spricht in diesem Falle von *stabilisiertem* ZrO₂. Bei Anteilen bis ca. 2% Y₂O₃ spricht man vom YSZ (*yttria stabilized zirconia*) oder PSZ (*partially stabilized zirconia*), bei Anteilen des Yttriumoxides über 5% vom CSZ (*cubic stabilized zirconia*) oder vom FSZ (*fully stabilized zirconia*). Ausführliche Daten zur Kristallstruktur der ZrO₂/Y₂O₃-Mischungen sind in [42] zu finden. Untersuchungen an mit Y₂O₃ dotiertem Material haben gezeigt, dass der Phasenübergang in diesen Materialien umso leichter stattfindet, je kleiner der Y₂O₃-Gehalt und je größer das Korn ist. Die Umwandlung startet bevorzugt an den Kristallen, die Fehlstellen enthalten, und in Körnern mit der geringsten Y₂O₃-Konzentration [43]. Bei diesen Untersuchungen wurde auch festgestellt, dass der von SCOTT [41] vorgeschlagene Bereich im Phasendiagramm für das Zweiphasengebiet zu breit ist.

Mit Y₂O₃ dotiertes ZrO₂ wird häufig als Hochtemperatur-Sauerstoffionenleiter in Brennstoffzellen eingesetzt. Daneben eignet es sich auf Grund seiner hohen thermischen und chemischen Beständigkeit als Material für stark beanspruchte mechanische Bauteile wie Ventile, Dichtungen oder Lager sowie als Komponente im Motorenbereich. In den letzten Jahren kam als weiteres wichtiges Anwendungsgebiet der weite Bereich der Biokeramik (z. B. die Verwendung zur Herstellung künstlicher Gelenke) hinzu.

2.2 Der Sol-Gel-Prozess

Ein Sol ist eine kolloidale Lösung von festen oder flüssigen Stoffen in einem Medium. Ist das Medium wässrig, spricht man von Hydrosolen, ist es gasförmig von Aerosolen. Die Dimension der dispergierten Teilchen liegt dabei in einem Bereich von wenigen bis mehreren tausend Nanometern. Zur Herstellung von Solen auf Zirconium-Basis können

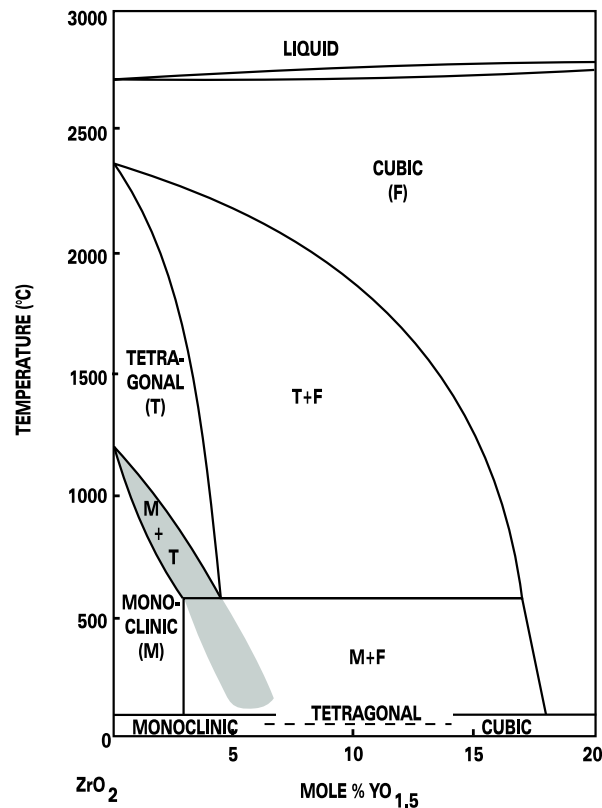


Abbildung 2.2: Phasendiagramm der Mischung $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$

Dargestellt ist der ZrO_2 -reiche Bereich nach [41]; die schraffierte Fläche kennzeichnet den Nicht-Gleichgewichtsbereich, in dem der monoklin-tetragonal-Übergang stattfindet

anorganische oder organische Edukte eingesetzt werden. Diese Edukte und die sich aus ihnen ergebenden Strukturen werden in den folgenden Kapiteln 2.3 und 2.4 beschrieben. Tritt eine Agglomeration der Sol-Partikel auf, so spricht man vom Entstehen eines Geles. Ein Gel besteht aus zwei sich durchdringenden dreidimensionalen Netzwerken unterschiedlicher Komponenten.

Bei den Gelen unterscheidet man *polymere Gele*, bei denen die ehemals monomeren Moleküle durch eine chemische Bindung verknüpft sind, während bei *Teilchen-Gelen* nur Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den monomeren Bausteinen vorhanden sind. Nach ihrer Herstellung und Zusammensetzung werden die Gele eingeteilt in Xerogele, bei denen die Trocknung zu einer Veränderung der Gelstruktur führt, und Aerogele, deren Struktur durch den Trocknungsvorgang unverändert bleibt. Nach Art des Lösungsmittels werden Hydrogele (aus wässrigem Medium) und Alcogele (aus alkoholischen

Medien) unterschieden. Das Sol-Gel-Verfahren ist ein wichtiges und über definierte chemische Reaktionen laufendes verbreitetes Verfahren zur Herstellung von Feststoffen mit definierten Stöchiometrien. Eine Vielzahl von Artikeln und Monographien beschreiben unter verschiedenen Gesichtspunkten die Vielfalt des Sol-Gel-Prozesses [9, 44–47].

Auf Grund der im vorigen Kapitel beschriebenen Eigenschaften des Zirconiumoxides ist es zwingend, ein dotiertes und damit stabilisiertes Material herzustellen. Die gleichmäßige Verteilung des Stabilisierungsmittels Yttriumoxid kann mit dem Sol-Gel-Prozess einfach erreicht werden. Auch die abschließend gewünschten Keramikfasern lassen sich durch Zugabe eines wasserlöslichen Polymers, welches die Viskosität der Spinnlösung einstellt, sehr einfach über dieses Verfahren erhalten.

2.3 Zirconiumsalzlösungen

Die Untersuchungen zu den in Lösung vorliegenden Strukturen von Zirconium-Ionen basieren auf Experimenten an wässrigen Lösungen von Zirconylchlorid (ZrOCl_2). Bereits in frühen Untersuchungen wurde als Basis für alle oligo- und polymeren Strukturen ein tetramerer Zirconium-Aqua-Hydroxo-Komplex mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung detektiert (s. Abbildung 2.3) [48, 49]. Daneben wird auch die Existenz eines octameren Komplexes im Gleichgewicht mit ersterem diskutiert [50].

Eine spätere Untersuchung [51] zeigte, dass bei der Reaktion kugelförmige Partikel entstehen, die beim Sieden unter Rückfluss zunächst Stäbchen mit einem Durchmesser von 6.5 - 7.5 Å bilden. Ihre Länge nimmt mit der Zeit zu, ebenso steigt der Durchmesser der Stäbchen beim Verdünnen der Probe an. Weitergehende Untersuchungen über deutlich längere Zeiträume mit verschiedenen Temperaturen bestätigen diese eher eindimensionale Strukturen [52], auch wenn Abweichungen bezüglich des Durchmessers beschrieben werden. Aus diesen Messungen ist auch zu erkennen, dass sich die Alterung des Sols eher im langreichweitigen Bereich, also im Bereich kleiner Streuwinkel bemerkbar macht. Im Gegensatz dazu bleibt der Bereich großer Streuwinkel konstant. Ob die kleinsten aggregierenden Teilchen unverändert bleiben oder ob die Alterung hierbei durch die Abspaltung von Wasser aus zwei benachbarten verbrückenden Hydroxo-Gruppen erfolgt, wird unterschiedlich diskutiert [50, 52]. Durch die Alterung gehen die zunächst stäbchenförmigen Partikel in lange Ketten über, die sich - abhängig vom pH-Wert - mehr oder weniger stark verzweigen können. Die Alterung verlangsamt sich bei

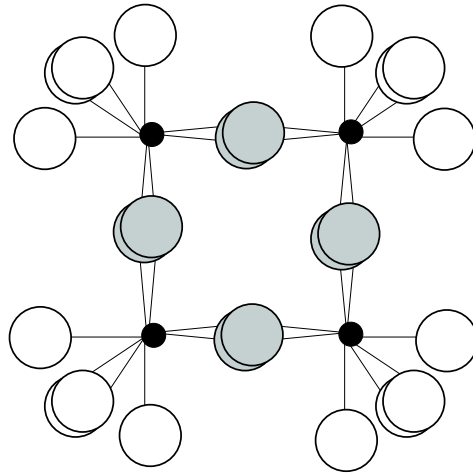


Abbildung 2.3: Struktur des $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ -Ions. Die grauen Kugeln stellen die verbrückenden Sauerstoffatome dar, die weißen leeren Kugeln sind die terminalen OH-Gruppen, die Zirconium-Atome sind durch die kleinen schwarzen Kugeln dargestellt. [53]

niedrigeren Temperaturen und hohen Protonenkonzentrationen.

FRYER et al. [48] fanden bei ihren elektronenmikroskopischen Untersuchungen zweidimensionale Blattstrukturen, die aus diesen tetrameren Einheiten aufgebaut sind und die Kristallstruktur des stabilen monoklinen ZrO_2 aufweisen. In anderen Arbeiten wird jedoch auch das in der kubischen Fluorit-Struktur kristallisierende ZrO_2 beschrieben, welches 12 - 24 Monomereinheiten umfasst [52].

Bei all diesen Messungen diente Zirconylchlorid als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen, sie erfolgten in verdünnten Lösungen (ca. 0,05 M) und in deutlich längeren als den für die hier vorliegende Synthese benötigten Zeiträumen.

2.4 Zirconiumalkoholate

Im Gegensatz zu den "anorganischen" Vorstufen können die Hydrolyse und die Partikel-Sol-Bildung auch ausgehend von organischen Zirconium-Komplexen wie den iso-Propyl- oder den Butyl-Alkoholaten erfolgen. Die Struktur der Alkoholate sind mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) seit einigen Jahren weitgehend aufgeklärt [54–56]. Die Parameter, die die Hydrolyse beeinflussen, sind ähnlich anderer Übergangsmetallalkoholate. Die Einheitlichkeit der Partikel hängt ab vom

Alkohol/Alkoxid-Verhältnis, vom Wasser/Alkoxid-Verhältnis und von der Art des Lösungsmittels. Die Temperatur beeinflusst die Oberflächengröße, Poren-Größe und die entstehende kristalline Phase ebenfalls [57]. Kurze Gelierzeiten werden durch hohe Alkoxid-Konzentrationen, Verwendung von langkettigen Alkoholen und durch geringe Alkohol- und Wasseranteile erreicht. Es existiert jedoch eine kritische Wasserkonzentration, oberhalb derer keine Gelierung erfolgt. Hohe Temperaturen führen ebenfalls zu schnelleren Reaktionen, als sie bei den Zirconylchloriden beobachtet werden. Bei der Calcinierung der so hergestellten Gele findet man bei einer Temperatur von ca. 800 K nur kubisches ZrO_2 .

In-situ Röntgenkleinwinkelstreuungs- (SAXS), Fourier-Transform-Infrarot- (FT-IR) Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen im frühen Stadium nach der säurekatalysierten Alkoxid-Hydrolyse zeigen, dass die Reaktion im Falle von $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ innerhalb von 10 s vollständig abläuft. Dies lässt sich nur in Teflon-Gefäßen verfolgen, da Glas-Oberflächeneffekte die Reaktion zusätzlich beschleunigen. Bei den Leitfähigkeitsmessungen sinkt die spezifische Leitfähigkeit in Ethanol-HCl von $5900 \mu\text{S}/\text{m}$ auf $130 \mu\text{S}/\text{m}$. Die FT-IR-Untersuchung der M-OR-Schwingungen zeigen 60 % Ligandenverlust bei Zr innerhalb von 80 ms, bezogen auf die H_2O -Fläche*. Die Änderung der Partikelgröße, die aus der Kleinwinkelstreuung ermittelt werden kann, erfolgt ebenfalls in diesem Zeitrahmen, wie bei der Hydrolyse von Titan-Alkoxiden gezeigt werden konnte [58].

*Untersucht wurden die Streckschwingungen der Alkoholate bei 1145 cm^{-1} und die Deformationsschwingung von Wasser im Bereich von 1660 cm^{-1}

Kapitel 3

Grundlagen der Kleinwinkelstreuung

Strukturuntersuchungen von Materie im Bereich weniger Ångström lassen sich durch Beugungsexperimente mit verschiedenen Sonden durchführen. Geeignete Sonden mit Wellenlängen im Bereich von 0.5 bis 2.5 Å sind thermische Neutronen, hochenergetische Elektronen oder elektromagnetische Wellen (s. Tabelle 3.1). Während Elektronen und Röntgenstrahlung mit der Elektronenhülle wechselwirken, werden die thermischen Neutronen an den Atomkernen gestreut. Abgesehen von den Sonden, also der Art der Wechselwirkung, wird die Beugung auch im untersuchten Winkelbereich unterschieden. Man unterscheidet Kleinwinkel- und Weitwinkelbeugung. Die Grenze zwischen den Bereichen ist nicht klar festgelegt. Im allgemeinen wird aber der Winkelbereich $2\theta \leq 5^\circ$ als Kleinwinkelbereich bezeichnet.

Die Eigenschaft von Röntgenstrahlung durch Materie zu dringen und anschließend eine Abbildung auf einem Film zu liefern wurde von KONRAD WILHELM RÖNTGEN im Jahre 1895 erkannt. Nur wenig später wurde entdeckt, dass auch Beugungsphänomene auftreten, die unter bestimmten Winkeln zu scharfen Reflexen führen. Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Behandlung der Röntgenbeugung wurden durch P. P. EWALD in seiner Dissertation 1912 bei A. SOMMERFELD und die daraus hervorgegangenen Publikationen [59, 60] sowie durch die Publikation von P. DEBYE [61] gelegt. BRAGG erklärte die auftretenden Interferenzen als Überlagerung von an Kristallebenen reflektierten elektromagnetischen Strahlen (s. Abbildung 3.1 [62]). Positive Interferenz tritt auf, wenn der Netzebenenabstand d , multipliziert mit dem Sinus des

Tabelle 3.1: Methoden zur Untersuchung kondensierter Materie

Sonden	Energie E	Wellenlänge λ	Zusammenhang
Thermische Neutronen	20 meV	0.1 - 2 Å	$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2E_{kin} \cdot m_N}}$ *
Röntgenstrahlen	10 - 20 keV	0.1 - 2 Å	$\lambda = \frac{h \cdot c}{E}$
Hochenergetische Elektronen	10 - 100 keV	0.1 - 2 Å	$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2E_{kin} \cdot m_e}}$ †

* m_N ist die Neutronenmasse; die kinetische Energie der Neutronen ergibt sich aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat $\overline{v^2}$ der Boltzmann-Verteilung

† m_e ist die Ruhemasse der Elektronen; die kinetische Energie der Elektronen ergibt sich aus der Beschleunigungsspannung

halben Streuwinkels ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Strahlung ist. Je nach Faktor spricht man von einem Reflex n-ter Ordnung [62].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Aus einem Pulverdiffraktogramm lassen sich die beim Winkel 2θ auftretenden Reflexe zur Bestimmung der Kristallklasse verwenden, bei Einkristallaufnahmen lässt sich aus der Lage der Reflexe die Atomanordnung innerhalb der Elementarzelle berechnen. Bei bekannter Anordnung lässt sich die Justierung des Diffraktometers durchführen.

Dass auch nichtkristalline (also amorphe) Festkörper und Flüssigkeiten ein Beugungsmuster mit Röntgenstrahlen erzeugen, die von der Molekülanordnung herrührt, wurde wenige Jahre nach EWALD durch ZERNIKE und PRINS [63] und durch DEBYE [64] gezeigt.

Wichtige Zusammenfassungen von Beugungsphänomenen an amorphen Stoffen stammen von KLUG und ALEXANDER [65] und von GUINIER [66]. Hierbei lässt sich das Modell mit der Reflexion der elektromagnetischen Strahlung an den Gitterebenen des Kristalls nicht mehr anwenden. Die exakte Erklärung der Beugungsphänomene muss mit Hilfe der quantenmechanischen Störungsrechnung erfolgen. Dazu sei aber auf die Fachliteratur der theoretischen Physik und auf [67, 68] verwiesen. Eine einfachere Darstellung der Theorie lässt sich aus der klassischen Elektrodynamik ableiten. In den

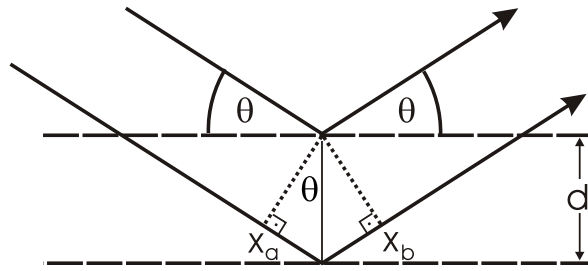


Abbildung 3.1: BRAGG'sche Reflexionsbedingung

Die positiv interferierende gestreute Strahlung wird detektiert, wenn der Gangunterschied $\Delta s = x_a + x_b$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist.

folgenden Kapiteln dieser Arbeit soll nur diese vereinfachte Betrachtung dargestellt werden [69, 70].

3.1 Der Streuvorgang

Da in dieser Arbeit Röntgenkleinwinkelstreuuntersuchungen durchgeführt wurden, wird die Theorie auf Basis dieser Methode vorgestellt. Die Theorie ist jedoch mit geringen Modifikationen auch auf die Neutronenstreuung anwendbar. Umfassende Darstellungen der Theorie sind in einigen Artikeln und Monographien dargestellt [66, 67, 69–82]. Die hier gewählte Erläuterung der Theorie folgt im Wesentlichen der von POROD [69, Kapitel 2].

Im einfachsten Modell eines Streuvorgangs trifft eine ebene Welle auf ein freies, d. h. ungebundenes Elektron, welches dadurch zu einer Quelle elektromagnetischer Strahlung wird. Die Intensität der Kugelwelle, die von diesem Elektron ausgeht, lässt sich durch die THOMPSON'SCHE Gleichung beschreiben:

$$\begin{aligned}
 I_e(\theta) &= I_0 \cdot \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \\
 &= I_0 \cdot 7.9 \cdot 10^{-26} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Hierbei sind:

$$\begin{aligned}
I_0 & : \text{Primärstrahlintensität} \\
\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{mc^2} & : \text{klassischer Elektronenradius} \\
\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} & : \text{Polarisationsfaktor} \\
2\theta & : \text{Streuwinkel} \\
r & : \text{Abstand Probe-Detektor}
\end{aligned}$$

Eine äquivalente Schreibweise von Gleichung (3.2), lässt sich in Form des differentiellen Streuquerschnitts eines freien Elektrons darstellen, wobei der in ein Raumwinkelement $d\Omega = 1/r^2$ abgestrahlte Intensitätsanteil $d\sigma = I_e/I_0$ gegeben ist durch:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (3.3)$$

Wird eine ebene Welle der Form $F(\vec{x}) = e^{i\vec{k}_0\vec{x}}$ mit dem Ausbreitungsvektor \vec{k}_0 , dessen Betrag gegeben ist durch $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$, an zwei Punkten O und P im Abstand \vec{r} gestreut, so interferieren diese Wellen am Beobachtungspunkt miteinander (s. Abb. 3.2). Dabei ist die Phasendifferenz ϕ der Wellen aus der Wegdifferenz, die eine Welle im Vergleich zur anderen zusätzlich zurücklegen muss berechenbar. Aus Abbildung 3.2 lässt sich erkennen, dass der zusätzlich zurückgelegte Weg der Differenz der Projektion des Abstandsvektors \vec{r} auf den einfallenden Wellenvektor und den Streuwellenvektor entspricht, also durch den Ausdruck $\vec{r}\vec{k}_0 - \vec{r}\vec{k}_1$ gegeben ist. Mit der Definition des Streuvektors \vec{h} ergibt sich die Phasendifferenz ϕ zu:

$$\phi = -\vec{r}(\vec{k}_1 - \vec{k}_0) = -\vec{h}\vec{r} \quad (3.4)$$

Der Betrag von \vec{h} ergibt sich aus geometrischen Betrachtungen bei elastischer Streuung zu:

$$|\vec{h}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3.5)$$

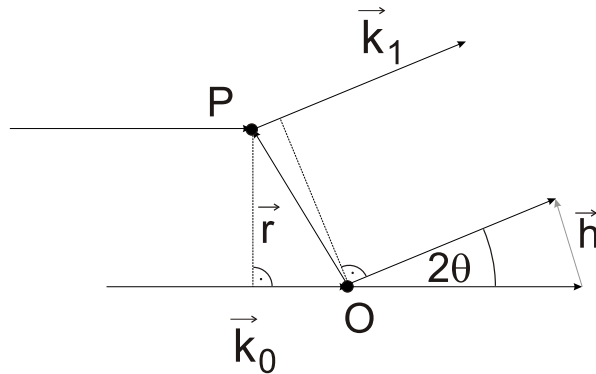


Abbildung 3.2: Streuung an zwei Punkten O und P im Abstand \vec{r} ; hierbei sind \vec{k}_0 und \vec{k}_1 die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle mit dem Betrag $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Betrachtet man eine Ansammlung von Atomen, so muss man um die resultierende Welle zu berechnen, die Summe über alle Streuwellen bilden. Wichtig dabei ist, dass näherungsweise einige Vereinfachungen angenommen werden dürfen:

- Alle Atome streuen unabhängig voneinander.
- Jedes Atom streut so, als ob es frei wäre, die Elektronen in Bindungen werden vernachlässigt.
- Die Mehrfachstreuung ist vernachlässigbar.
- Die Phasendifferenz der gestreuten Wellen hängt nur von der Anordnung der Atome ab.

Damit erhält man als Summe über alle i Atome:

$$F(\vec{h}) = \sum_i f_i e^{i\vec{h}\vec{r}_i} \quad (3.6)$$

Hierbei ist f_i ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung des Atoms i mit dem einfallenden Röntgenstrahl und eine Funktion des Streuwinkels θ bzw. des Streuvektors \vec{h} .

Die messbare Intensität ist das Quadrat der Amplitude und damit gegeben durch:

$$I(\vec{h}) = F^*(\vec{h}) \cdot F(\vec{h}) = \sum_i \sum_j f_i f_j e^{i\vec{h}\vec{r}_i} e^{-i\vec{h}\vec{r}_j} \quad (3.7)$$

3.2 Die Röntgenkleinwinkelstreuung

3.2.1 Die Streufunktion

Da die Streuung der einzelnen Atome im Kleinwinkelstrebereich keinen Beitrag leistet, ist es einfacher, Volumenelemente dV zu definieren, die durch eine bestimmte Elektronendichte $\rho(r)$ beschrieben werden. Die Elektronendichte ist gleichzeitig ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung von einfallender Welle mit dem Volumenelement. Damit wird aus Gleichung (3.6):

$$F(\vec{h}) = \int_V \rho(\vec{r}_i) e^{i\vec{h}\vec{r}_i} d\vec{r}_i \quad (3.8)$$

bzw aus Gleichung (3.7):

$$I(\vec{h}) = \int_V \int_V \rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j) e^{i\vec{h}\vec{r}_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (3.9)$$

mit $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$

Zur Berechnung dieser Gleichung sind zwei Schritte notwendig. Im ersten Schritt wird die Korrelationsfunktion der Elektronendichte berechnet, die in der Kristallographie als PATTERSON-Funktion $P(\vec{r}_{ij})$ bekannt ist:

$$P(\vec{r}_{ij}) = \frac{\tilde{\rho}^2(\vec{r}_{ij})}{V} = \frac{1}{V} \int_V \rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_{ij} - \vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (3.10)$$

$$= \langle \rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_{ij} - \vec{r}_i) \rangle \quad (3.11)$$

Im zweiten Schritt muss nur noch über die Korrelationsfunktion integriert werden, die Indizes zur Unterscheidung der Volumenelemente können weggelassen werden:

$$I(\vec{h}) = \int_V \tilde{\rho}^2(\vec{r}) e^{i\vec{h}\vec{r}} d\vec{r} \quad (3.12)$$

Damit ist also die Streufunktion $I(\vec{h})$ die **Fourier-Transformierte** der Korrelationsfunktion der Elektronendichteverteilung. Diese Gleichung berücksichtigt jedoch nur eine feste Orientierung. In kolloiden oder amorphen Systemen geht man bei der Röntgenkleinwinkelstreuung davon aus, dass zwei grundlegende Annahmen erfüllt sind:

1. Das System ist isotrop, es gibt keine Vorzugsrichtung.
2. Es existiert keine Fernordnung.

Daher muss die Streufunktion über alle möglichen Orientierungen gemittelt werden. Gleichung (3.12) muss deshalb im Kugelkoordinatensystem über alle Winkel integriert werden [61]. Die Winkel Φ und Θ sind der Azimutal- und der Polarwinkel in einem Kugelkoordinatensystem zwischen den Vektoren \vec{r} und \vec{h} . Während das erste Integral recht einfach zu berechnen ist, ergibt sich das zweite erst nach Rechnung zu einer sphärischen Bessel-Funktion 0.ter Ordnung [83, Kapitel 12]. Man erhält:

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\Phi \int_0^\pi \sin \Theta e^{ihr \cos \Theta} d\Theta = \frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot 2 \frac{\sin(hr)}{hr} \quad (3.13)$$

Damit erhält man also für die Intensität der gestreuten Strahlung aus Gleichung (3.12) mit der Beziehung $dV = 4\pi r^2 dr$:

$$I(h) = \int 4\pi r^2 \tilde{\rho}^2(r) \frac{\sin(hr)}{hr} dr \quad (3.14)$$

3.2.2 Korrelationsfunktion nach Debye und Bueche

Betrachtet man die PATTERSON-Funktion $P(\vec{r}_{ij})$, so erkennt man aus den oben genannten Bedingungen für das zu untersuchende System, dass für $r_{ij} \rightarrow \infty$ die Funktion keine Korrelation aufweist, also gegen eine mittlere Elektronendichte $\bar{\rho}^2$ streben muss. Im anderen Grenzfall, für $r_{ij} \rightarrow 0$, geht der Wert der Funktion gegen $\bar{\rho}^2$, dem Mittelwert der quadratischen Elektronendichte. Zur Vereinfachung dieser Betrachtung haben DEBYE et al. [84, 85] die Korrelationsfunktion $\gamma(r)$ eingeführt. Die Autoren definierten eine Abweichung η der Elektronendichte von der mittleren Elektronendichte $\bar{\rho}$: $\eta = \rho - \bar{\rho}$. Damit wird die Korrelationsfunktion aus Gleichung (3.10) mit:

$$\tilde{\eta}^2(\vec{r}_{ij}) = \int_V [\rho(\vec{r}_i) - \bar{\rho}] [\rho(\vec{r}_{ij} - \vec{r}_i) - \bar{\rho}] d\vec{r}_i \quad (3.15)$$

umformuliert zu:

$$\gamma(\vec{r}_{ij}) = \langle \eta(\vec{r}_i) \eta(\vec{r}_j) \rangle = \frac{\tilde{\eta}^2(\vec{r}_{ij})}{V} = P(\vec{r}_{ij}) - \bar{\rho}^2 \quad (3.16)$$

Die neue Funktion $\gamma(r)$ wird DEBYE-BUECHE-Korrelationsfunktion genannt und kann als Fluktuationskorrelationsfunktion betrachtet werden. Die Grenzwerte dieser Funktion sind:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \gamma(r) = \overline{\eta^2} \quad \text{und} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \gamma(r) = 0 \quad (3.17)$$

Damit ergibt sich für Gleichung (3.14):

$$I(h) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(hr)}{hr} dr \quad (3.18)$$

Aus Gleichung (3.18) ist ersichtlich, dass $I(h)$ die Fourier-Transformierte der DEBYE-BUECHE'schen Korrelationsfunktion ist. Damit ist aber auch $\gamma(r)$ die invers Fouriertransformierte der Streuintensität:

$$V \gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty h^2 I(h) \frac{\sin(hr)}{hr} dh \quad (3.19)$$

3.2.3 Invariante

Betrachtet man die Gleichung (3.18) für den Streuvektor $|\vec{h}| = 0$, so erhält man für $I(0)$ bzw. für die inverse Form aus Gleichung (3.19) mit $|\vec{r}| = 0$ für $\gamma(0)$:

$$I(0) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \cdot \gamma(r) \quad (3.20)$$

$$V \gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(h) h^2 dh \quad (3.21)$$

Berücksichtigt man ein System, bei dem der Volumenbruch der Matrix sehr viel größer als der Anteil der eingelagerten "Partikel" ist, so lässt sich in guter Näherung die mittlere Elektronendichte $\bar{\rho}$ durch die Elektronendichte des Matrixmaterials ρ_2 ersetzen. Hieraus und unter Berücksichtigung der Grenzwertbetrachtungen der Gleichungen (3.17) folgt, dass das Integral (3.21) nicht von Form und Struktur des untersuchten Systems abhängt, sondern nur von seiner Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2 \approx \rho_1 - \bar{\rho} = \eta$, dem sogenannten Streukontrast. Diese Größe wird daher auch Invariante Q genannt.

3.2.4 Gyrationradius (Trägheitsradius)

Betrachtet man ein streuendes Partikel, so kann man, ausgehend von einem Symmetriezentrum im Partikel, also $\rho(\vec{r}_i) = \rho(-\vec{r}_i)$, die in der Streufunktion aus Gleichung (3.8) auftretende Exponentialfunktion durch den Kosinus ersetzen. Man erhält für ein orientiertes Teilchen:

$$F_1(\vec{h}) = (\Delta\rho) \int \cos(\vec{h}\vec{r}) dV \quad (3.22)$$

Treten keine Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf, d.h. arbeitet man im Bereich der "unendlichen" Verdünnung, so genügt es die Amplitude zu berechnen und diese anschließend zu quadrieren, um die Streuintensität zu erhalten. RAYLEIGH hat für eine kugelförmige Streugeometrie berechnet [86]:

$$I_1(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[3 \frac{\sin(hR_0) - hR_0 \cos(hR_0)}{(hR_0)^3} \right]^2 \quad (3.23)$$

Hierbei ist zu beachten, dass beim Streuvektor $h = 0$ die Streuintensität gegeben ist durch $I_1(0) = (\rho_1 - \rho_2)^2 V^2$, und somit nur der Kontrast zur Streuung beiträgt. Sehr früh wurde die These aufgestellt, dass auch ein Ellipsoid eine einer Kugel vergleichbare Streufunktion liefert. Dazu wurde ein Äquivalentradius für das Ellipsoid definiert.

$$R_e^2 = a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \cos^2 \beta + c^2 \cos^2 \gamma \quad (3.24)$$

Hierbei sind α, β und γ die Winkel zwischen den Halbachsen a, b , und c und dem Streuvektor \vec{h} . Analoges kann für ein Parallelepiped definiert werden, dessen Größe durch die Längen $2a, 2b$ und $2c$ entlang der kartesischen Koordinatenachsen x, y und z definiert ist, und dessen Schwerpunkt im Ursprung des Koordinatensystems liegt. Der

Streuvektor \vec{h} schließt dabei mit den Koordinatenachsen die Winkel α, β und γ ein. Das Produkt $\vec{h}\vec{r}$ kann dann ausgedrückt werden als $h(x \cos(\alpha) + y \cos(\beta) + z \cos(\gamma))$. Durch die im Gegensatz zum Ellipsoid unabhängigen Achsen können die Variablen getrennt und einzeln integriert werden. Man erhält z.B. für die x-Achse:

$$\int_{-a}^a dx e^{-ihx \cos \alpha} = \int_{-a}^a dx \cos(hx \cos \alpha) = 2a \left(\frac{\sin(ha \cos \alpha)}{(ha \cos \alpha)} \right) \quad (3.25)$$

Bewegt man sich im Bereich kleiner Streuwinkel, so lässt sich die Kosinus-Funktion aus Gleichung (3.22) in einer MacLaurin'schen Reihe entwickeln. Man erhält $\cos(\vec{h}\vec{r}) = 1 - (\vec{h}\vec{r})^2/2 + \dots$. Aus dem Volumenintegral wird daher $V \langle 1 - (\vec{h}\vec{r})^2/2 + \dots \rangle$, wobei die spitzen Klammern eine Mittelung über die möglichen Orientierungen des Streuvektors \vec{h} zum Vektor \vec{r} darstellen soll. Wie beim Parallelepipiped gesehen ergibt sich für Mittelung über den Term $\langle (\vec{h}\vec{r})^2 \rangle = h^2(x^2 \cos^2 \alpha + y^2 \cos^2 \beta + z^2 \cos^2 \gamma)$. Mit dieser Substitution erhält man für die gestreute Intensität analog zur Form für die Kugel aus Gleichung (3.23):

$$I_1(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 \langle 1 - h^2(\overline{x^2} \cos^2 \alpha + \overline{y^2} \cos^2 \beta + \overline{z^2} \cos^2 \gamma) \rangle \quad (3.26)$$

Die Summe in den Klammern lässt sich mit Hilfe von $\langle \cos^2 \alpha \rangle = \langle \cos^2 \beta \rangle = \langle \cos^2 \gamma \rangle = \frac{1}{3}$ vereinfachen[†]. Weiterhin ist $\overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = \overline{r^2}$ und man erhält für die Intensität:

$$I_1(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left(1 - h^2 \frac{\overline{r^2}}{3} + \dots \right) \quad (3.27)$$

Der Ausdruck in der Klammer entspricht der Taylor-Reihe einer Exponentialfunktion, so dass sich damit die GUINIER-Näherung für den Trägheitsradius R_g erhalten lässt:

$$I_1(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 e^{-\frac{h^2 R_g^2}{3}} \quad (3.28)$$

*Entwicklung der Reihe nach dem zweiten Glied abgebrochen

†Das Volumenintegral über $\cos^2 \alpha$ ergibt sich nach:

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{\int_V \cos^2 \alpha dV}{\int_V dV} = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \alpha \sin \alpha d\alpha}{\int_0^\pi \sin \alpha d\alpha}$$

Tabelle 3.2: Zusammenhang von Trägheitsradius und geometrischen Parametern

Geometrische Figur	Trägheitsradius
Kugel mit Radius r	$R_g^2 = \frac{3}{5}r^2$
Hohlkugel mit Innenradius r_1 und Aussenradius r_2	$R_g^2 = \frac{3}{2} \frac{r_2^5 - r_1^5}{r_2^3 - r_1^3}$
Hohlzylinder mit Höhe h	$R_g^2 = \frac{r_2^2 + r_1^2}{2} + \frac{h^2}{12}$
Ellipsoid mit den Halbachsen a, b, c	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2 + c^2}{5}$
Prisma mit den Kanten A, B, C	$R_g^2 = \frac{A^2 + B^2 + C^2}{12}$

Für verschiedene geometrische Figuren, wie z.B. Kugeln, Ellipsen, ... lässt sich der Trägheitsradius mit Hilfe der aus der klassischen Physik bekannten Gleichung (3.29) zu den in Tabelle 3.2 aufgelisteten Werten berechnen.

$$R_g^2 = \frac{\int \rho(r)r^2 dr}{\int \rho(r) dr} \quad (3.29)$$

3.2.5 Systeme

Als Systeme für die Untersuchung der Beugungsmuster bei kleinen Winkeln eignen sich im Prinzip sowohl Feststoffe als auch Lösungen, die Unregelmäßigkeiten im Bereich einiger 10 Å aufweisen. Im wesentlichen untersucht wurden bisher Proteine (s. Kapitel 3.2.6; [87, 88]), Polymere [89, 90], Kolloide [90–93] und Legierungen [94, 95].

3.2.6 Biologische Systeme

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert wurde, kann die Röntgenkleinwinkelstreuung wichtige Informationen über die Form oder Größe von Teilchen liefern. Das ist

besonders für Strukturuntersuchungen von biologischen Systemen von Bedeutung, wo die Bestimmung der Form von Proteinen in Lösung mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung erfolgt. Bei den Proteinen werden fibrilläre und globuläre Proteine unterschieden, wobei nur globuläre in wässrigen Systemen löslich sind und sich daher für die Röntgenkleinwinkelstreuung eignen. Zu dieser großen Gruppe der globulären Proteine gehören die biologisch wichtigen Hormone, Enzyme und Antikörper. Die einzelnen Biomoleküle besitzen identische Größen und Formen, so dass sich aus der Streukurve die Form der Teilchen bestimmen lässt. So konnten Ellipsoid-Modelle für Proteine wie z.B. Lysozym [96] aufgestellt werden. Strukturänderungen des Rinderserums Albumin in Abhängigkeit des pH-Wertes konnten untersucht [97, 98] und die Stäbchenstruktur des Immunglobulin Ko1 [99, 100] aufgeklärt werden. Von besonderem Interesse sind auch die Strukturuntersuchungen an Kollagen aus Rattenschwänzen, die sich mit der Stabilität dieser hochgeordneten Proteinfasern beschäftigen [101, 102].

3.2.7 Besondere Streukurven

Neben der geometrischen Form von Partikeln oder Molekülen wird die Streukurve entscheidend von der Grenzfläche beeinflusst. Teilchen mit glatter Oberfläche gehorchen den Gesetzmäßigkeiten von Kapitel 3.2.4. Im Gegensatz dazu fallen Teilchen mit einer rauen, nicht-glatten Oberfläche in den Bereich der Fraktale (s. 3.2.8).

Kugeln (3-dimensionale Ausdehnung), Scheiben (2-dimensionale Ausdehnung) oder stäbchenförmige Partikel (1-dimensionale Ausdehnung) besitzen einen unterschiedlichen Formfaktor (also Korrelations- oder Abstandsfunktionen) und damit auch verschiedene Streufunktionen. Die Berechnung dieser Korrelationsfunktionen und der daraus resultierenden Streufunktionen wurden von KRATKY et al. durchgeführt [104–108] und sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Diese Streukurven gelten allerdings nur für ein einzelnes Partikel bzw. für eine beliebige Zahl identischer Partikel in unendlicher Verdünnung. Abweichungen von dieser idealen Form der Streukurve treten, abgesehen von Verbreiterungen durch den experimentellen Aufbau, im wesentlichen durch zwei Einflüsse im realen System auf. Zum einen ist es im Falle größerer Konzentrationen notwendig, zusätzlich Wechselwirkungsterme zwischen den Teilchen zu berücksichtigen. Zum anderen hat man in den meisten Systemen nicht Partikel mit einer einzigen Größe, sondern

Tabelle 3.3: Korrelationsfunktionen und Streufunktionen für verschiedene geometrische Figuren, jeweils mit auf 1 normierten Durchmessern. Grenzwerte für den Verlauf der Streufunktionen bei hohen Streuvektoren h nach [70, 103].

SI = Integralsinus

\mathcal{J}_1 = Besselfunktion 1. Ordnung

Form	Korrelationsfunktion $P(r)$ und Streufunktion $I(h)$	Grenzwert bei hohen Streuvektoren
Nadel	$P(r) = 2(1 - r)$ $I(h) = \frac{1}{h} \left(SI(2h) - \frac{1 - \cos(2h)}{2h} \right)$	$I(h) \propto h^{-1}$
Scheibe	$P(r) = \frac{16}{\pi} \cdot r \left(\arccos(r) - r\sqrt{1 - r^2} \right)$ $I(h) = \frac{2}{h^2} \left(1 - \frac{1}{h} \mathcal{J}_1 \right)$	$I(h) \propto h^{-2}$
Kugel	$P(r) = 12r^2 \cdot (2 - 3r + r^3)$ $I(h) = \frac{9}{2h^6} [h^2 + 1 - 2h \cdot \sin(2h) + (h^2 - 1) \cos(2h)]$ $= \left[3 \frac{\sin h - h \cos h}{h^3} \right]^2$	$I(h) \propto h^{-4}$

eine gewisse Verteilung von Partikelgrößen. In diesem Fall ergibt sich die Streukurve als Summe aus den einzelnen Streubeiträgen, was die Datenauswertung erschwert.

Eine einzige experimentelle Streukurve kann durch eine Vielzahl von Teilchenmodellen mit verschiedenen Größenverteilungen beschrieben werden. Es werden also bei der Auswertung zusätzliche Randbedingungen benötigt. Erst unter der Annahme des Vorliegens kugelförmiger Streuer lässt sich die Größenverteilung der Partikel berechnen.

3.2.8 Fraktale Dimension

In der Wissenschaft bedient man sich häufig der Methoden der Gruppentheorie, um Moleküle oder kristalline Festkörper in Klassen einteilen zu können. Klassische Symmetrieelemente wie Spiegelebenen, Inversionszentren und Drehachsen lassen sich jedoch

bei einer Vielzahl von ungeordneten Systemen nicht anwenden. Deren Eigenschaften lassen sich stattdessen als *skaleninvariant* oder *selbstähnlich* charakterisieren. Diese Systeme waren daher einer systematischen Auswertung mit Hilfe von Symmetriebegriffen lange nicht zugänglich. Erst die Einführung des Begriffs der "fraktalen Symmetrie" von MANDELBROT [109] ließ einen Vergleich unterschiedlicher Systeme zu.

Zur Klärung des Begriffs "fraktale Symmetrie" sollte man sich zuerst die idealen Grenzfälle mit den im Bereich der Fraktale eingesetzten Methoden betrachten. Der Umfang P eines Polygons lässt sich einfach in der Art bestimmen, dass man die Anzahl N_ϵ der Einheitslängen ϵ , die zum Umfassen des Polygons notwendig sind aufsummiert.

$$P = N_\epsilon \cdot \epsilon \quad (3.30)$$

Im euklidischen Fall ist der Umfang P unabhängig von der betrachteten Einheitslänge[‡]. Das Problem der Untersuchung **nicht** glatter Grenzflächen wurde zum ersten Mal von RICHARDSON 1961 formuliert [110] und wird häufig unter dem Stichwort Küstenlinien-Problem diskutiert. Zur Bestimmung des Umfangs einer Küstenlinie wird analog zum eben erwähnten Beispiel ein Polygon einer definierten Kantenlänge an die zu untersuchende Struktur gelegt. Auch hier berechnet sich der Umfang P wie in Gleichung (3.30). RICHARDSON stellte jedoch wie in Abbildung 3.3 zu erkennen ist fest, dass der gemessene Umfang der Insel mit abnehmender Länge ϵ des Polygons nicht gegen einen Grenzwert strebt, sondern gegen unendlich divergiert. Erst bei einer doppelt logarithmischen Auftragung fand er eine Proportionalität zwischen Umfang und Kantenlänge:

$$P \propto \frac{1}{\epsilon^w} \quad (3.31)$$

Er definierte einen nicht-euklidischen Umfang P' , der analog zu den Gleichungen in der Fußnote auf Seite 35 gegeben ist durch:

$$P' = \epsilon^d \cdot N_\epsilon \quad (3.32)$$

RICHARDSON erkannte beim Vergleich der Gleichungen 3.30-3.32, dass P' genau dann unabhängig von der gewählten Skala, also ϵ ist, wenn $d = w + 1$ ist:

$$P' = \epsilon^{w+1} \cdot N_\epsilon \quad (3.33)$$

[‡]Analoges kann auch für Flächen $A = N_\epsilon \cdot \epsilon^2$ oder Volumina $V = N_\epsilon \cdot \epsilon^3$ definiert werden.

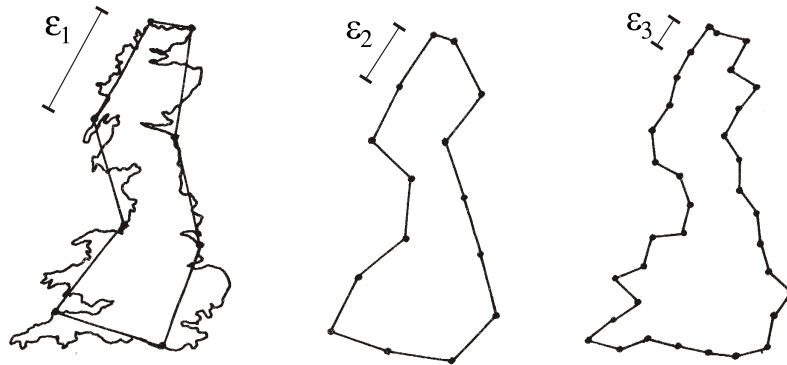


Abbildung 3.3: Küstenlinienproblem am Beispiel von England

Der nicht-ganzzahlige Exponent d wird "Fraktale Dimension" oder Hausdorff-Besicovitch-Dimension genannt und lässt sich wie gesehen aus einer doppelt logarithmischen Darstellung des Umfangs der Küstenlinie als Funktion der Polygonzuglänge bestimmen (s. Abbildung 3.4) [111]. RICHARDSON fand für verschiedene Inseln und Landesgrenzen fraktale Dimensionen im Bereich von 1.02 (bei der Küstenlänge von Südafrika) bis 1.25 (für Groß-Britannien).

Bei diesen Betrachtungen wurde bisher außer Acht gelassen, dass die Ausdehnung des Systems unterschiedlich sein kann. Man kann jedoch die Kantenlängen des Polygons auf die maximale Ausdehnung des Systems L beziehen, so dass aus Gleichung (3.32) wird [112]:

$$P'_L = \left(\frac{\epsilon}{L}\right)^d \cdot N_\epsilon \quad (3.34)$$

Dieses Phänomen lässt sich nicht nur bei topologisch eindimensionalen Objekten anwenden, man kann es auch bei der Beurteilung von höherdimensionalen Objekten heranziehen. Bedeckt man eine dreidimensionale Struktur mit rauher Oberfläche, beispielsweise eine Walnuss (die topologisch 2-dimensional ist) mit Würfeln, so findet man bei Verwendung immer kleinerer Kuben mit Kantenlänge ϵ den analogen Zusammenhang [113–115]

$$\mathcal{V} = N_\epsilon \cdot \epsilon^d \quad (3.35)$$

Damit erhält man analog zu Gleichung (3.33) für das von der betrachteten Einheits-

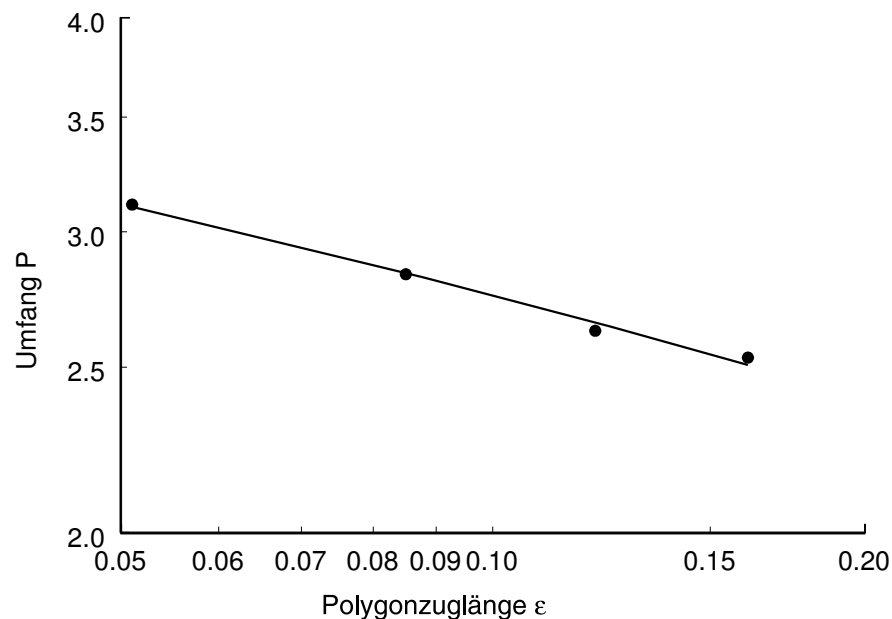


Abbildung 3.4: Doppelt logarithmische Auftragung des Umfangs P einer Insel als Funktion der Polygonzuglänge ϵ nach [111]

volumina der Würfel unabhängige Volumen \mathcal{V} der Grenzfläche:

$$\mathcal{V} = N_{\epsilon} \epsilon^{w+3} \quad (3.36)$$

Die fraktale Dimension der Walnuss lässt sich also aus der Steigung der doppelt logarithmischen Auftragung des bestimmten Volumens über den Kantenlängen der zur Berechnung verwendeten Würfel ermitteln.

Bei dem hier beschriebenen System handelt es sich um ein Oberflächenfraktal, d.h. es entspricht einem kompakten Körper mit beliebig großer Oberfläche. Ein weiteres Fraktal ist denkbar, bei dem nicht nur die Oberfläche, sondern auch das ganze ausgefüllte Volumen eine beliebige Anzahl von Löchern mit beliebig rauhen Oberflächen besitzt. Hierbei spricht man von einem Volumenfraktal. Ein Modell für dieses Volumenfraktal in einer zweidimensionalen Projektion ist als Sierpiński-Teppich bekannt (s. Abbildung 3.5).

3.2.9 Streuung an Fraktalen

Für Oberflächen- und Volumenfraktale lassen sich analog zu Kugeln oder Stäbchen Korrelationsfunktionen ermitteln (siehe Kapitel 3.2.7). Aus diesen lassen sich dann mit

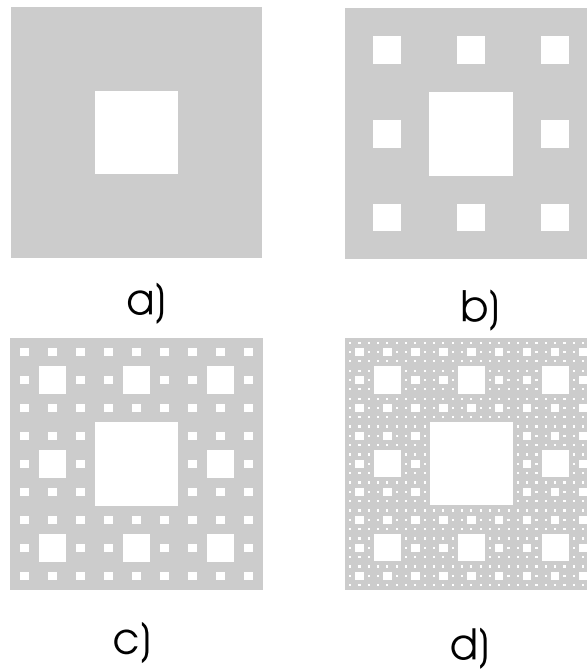


Abbildung 3.5: Sierpiński-Teppich nach [109]; a) erster Ordnung, b) zweiter Ordnung, c) dritter Ordnung und d) vierter Ordnung. Während mit zunehmender Ordnung die Fläche des Teppichs abnimmt, wächst der Umfang gegen unendlich. Die Fraktale Dimension ist $d = 1,8928$

Hilfe von Gleichung (3.18) die Streufunktionen berechnen. In Tabelle 3.4 sind die Korrelationsfunktionen und die daraus berechneten Streukurven für große Streuvektoren dargestellt [112, 113, 116, 117] ($h \cdot \xi \gg 1$; ξ ist ein Maß für die Größe des streuenden Teilchens).

Diese Korrelationsfunktionen lassen sich auf einfache Zusammenhänge reduzieren. Die Analyse einer Kleinwinkelstreu Kurve im Bereich "großer" Streuvektoren lässt Rückschlüsse über die fraktale Dimension der Probe zu. Tabelle 3.5 [82, 117] gibt an, wie die Steigung einer Regressionsgeraden in einer doppelt logarithmischen Auftragung mit der geometrischen Form der Teilchen korreliert.

Tabelle 3.4: Korrelationsfunktion und Streufunktion von Fraktalen nach [112, 113, 116, 117]

	Korrelationsfunktion	Streufunktion
Oberflächenfraktal	$P(r) = 1 - N_0[4\epsilon(1 - \epsilon)]r^{2-d_s}$	$I(h) = I_{0s} \Gamma(5 - d) \sin[\pi(D - 1)/2] h^{-6-d}$
Volumenfraktal	$P(r) = G_0 f(\frac{r}{l}) r^{d-3}$	$I(h) = I_{0m} \Gamma(d + 1) \frac{\sin[\pi(D-1)/2]}{(D-1)} h^{-d}$

Tabelle 3.5: Zusammenhang von Fraktaler Dimension D_m bzw. D_s mit der Steigung der Streukurve bei hohen Streuvektoren

Streuendes System	Exponent α	Zusammenhang
Massenfraktal D_m	$I(h) \propto h^{-D_m}$	$D_m = 1 - 3$
Oberflächenfraktal D_s der euklidischen Dimension d	$I(h) \propto h^{D_s-6}$	$d - 1 < D_s < d;$

3.3 Experimentelle Aspekte der Röntgenkleinwinkelstreuung

Für eine korrekte Auswertung der Messdaten sind einige der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Größen zwingend erforderlich. Nur mit Hilfe der Transmission T , der Kenntnis des Strahlprofils etc. sind die eigentlichen von den untersuchten Teilchen stammenden Streubeiträge ermittelbar.

Zur Ermittlung der Streubeiträge der interessierenden Partikel $I_P(h)$ muss neben der Streuung des Probengefäßes, bzw. des Lösungsmittels $I_{LM}(h)$ auch das Detektorrauschen $I_R(h)$ und die Transmission T bekannt sein. Aus der gemessenen Streuintensität $I_{Exp}(h)$ erhält man $I_P(h)$ nach [81, 82] aus folgender Gleichung:

$$I_P(h) = [I_{Exp}(h) - I_R(h)] - T \cdot [I_{LM}(h) - I_R(h)] \quad (3.37)$$

3.3.1 Absolutintensität

Zur Bestimmung verschiedener Größen wie z.B. des Molekulargewichts oder des Volumenbruchs mehrphasiger Systeme ist es notwendig, die absolut gestreute Intensität beim Streuwinkel $2\theta = 0$ zu kennen. Aus Gleichung 3.20 lässt sich z. B. zeigen, dass diese Intensität gegeben ist durch:

$$I(0) = \frac{cmV}{N_A} [\bar{v}_P(\rho - \bar{\rho})]^2 \quad (3.38)$$

Hierbei sind c die Konzentration der Teilchen in mg/ml, m die Masse der Teilchen, V das durchstrahlte Volumen, N_A die Avogadro-Konstante, $(\rho - \bar{\rho})$ ist die Differenz der Elektronendichte zwischen untersuchtem Teilchen und Solvents, und $\bar{v}_P = \frac{V_P N_A}{m}$ ist das spezifische, partielle Volumen des Partikels [118]. Die Bestimmung der Strahlintensität kann mit Hilfe der in Kapitel 3.3.3 Wanderspaltmethode bestimmt werden.

3.3.2 Detektoreffizienz ϵ

Während bei Halbleiterdetektoren, die mittels Schrittmotoren den gesamte Streubereich abfahren, die Effizienz an jedem Punkt gleich ist, muss besonders bei dem hier verwendeten positionssensitiven Detektor dies nicht unbedingt über den gesamten Bereich der Fall sein. Daher muss mit einem System, dessen Streukurve bekannt ist, eine

Bestimmung der Detektoreffizienz durchgeführt werden. Als einfache Methode bietet sich die Verwendung einer auf das Röhrenmaterial abgestimmten Metallfolie an, deren winkelunabhängige Fluoreszenzstrahlung gemessen werden kann. Für Kupfer-Röhren kann eine Eisenfolie eingesetzt werden. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Energie der detektierten Fluoreszenzstrahlung geringer ist als die Energie der Röntgenröhre, so dass die Empfindlichkeit des Detektors streng genommen nur für diese Energie gilt.

3.3.3 Transmission T

Zur Bestimmung der Transmission existieren verschiedene Methoden. Zum einen kann durch Messung einer Kalibriersubstanz mit definiertem Streukontrast auf die Intensität der Röntgenquelle geschlossen werden. Dazu eignen sich Gold-Sole oder das wesentlich einfacher zu handhabende Lupolen[§] [119–121]. Eine andere Möglichkeit ist die Kalibrierung mit Glaskohlenstoff, wie sie an Großforschungseinrichtungen wie ILL[¶], ESRF^{||} oder am Hasylab^{**} durchgeführt wird [122]. Bei neueren Messgeräten wird die Kalibrierung mit Wasser empfohlen [123].

Eine weitere Möglichkeit ist die Abschwächung des Strahls mit Aluminiumblech unterschiedlicher Dicke, die von LUZZATTI vorgeschlagen wurde [124]. Diese Methode ist jedoch besonders unter Berücksichtigung der ungleichen Absorption von Cu-K_α und Cu-K_β-Strahlung ungeeignet. Alternativ lässt sich hier auch die sogenannte Wanderspaltmethode einsetzen [119, 125, 126]. Dazu wird der Röntgenstrahl durch einen sich bewegendem Spalt partiell ausgeblendet, während sich unmittelbar vor dem Detektor ein zweiter, feststehender Spalt befindet. Die Berechnung der Nullstrahlintensität P_0 erfolgt nach Gleichung:

$$P_0 = \frac{N \cdot v}{l_1 \cdot l_2} \cdot \frac{1}{i} \quad (3.39)$$

Hierbei sind l_1 und l_2 die Spaltweiten der beiden Spalte, N ist die Zahl der Counts, v ist die Wandergeschwindigkeit des Spalts und i ist die Zahl der Durchgänge.

SHAFFER und BEEMANN haben 1970 eine weitere Methode veröffentlicht, mit der die Absolutintensität durch ein Kalibriergas bestimmt und mit dem theoretisch berech-

[§]Lupolen[©] ist ein verzweigtes Polyethylen der Fa. *BASF* mit einer Dichte von $0.918 \frac{g}{cm^3}$

[¶]Institut Laue-Langevin

^{||}European Synchrotron Radiation Facility

^{**}Hamburger Synchrotron Labor

neten Wert verglichen wird [127]. Mit Hilfe von Gleichung (3.40) lässt sich bei bekannter isothermer Kompressibilität β , Elektronenzahl pro Teilchen n , Teilchendichte \bar{N} , mittleres Partikelvolumen v_1 und Boltzmannkonstante k , die in Vorwärtsrichtung gestreute Intensität $I(0)$ berechnen:

$$I(0) = I_e(0)n^2\bar{N}kT\beta/v_1 \quad (3.40)$$

3.4 Inverse Probleme

Da die gemessene Intensität das Quadrat der Streuamplitude $F(h)$ ist, kann aus dem Diffraktogramm keine eindeutige Aussage über die Phase und damit die Struktur der untersuchten Probe gemacht werden. Auf dieses Problem stößt man nicht nur bei der Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreu曲ven, sondern auch bei den anderen Beugungsmethoden. Es handelt sich um ein inverses (*ill-posed*) Problem. Mit Hilfe zahlreicher Gleichungen lässt sich aus einer bekannten Struktur eines Festkörpers das Beugungsbild eindeutig errechnen. Im Gegensatz dazu, ist man bei der Analyse der Streukurve und der Berechnung von Gitterabständen oder Teilchengrößenverteilungsfunktionen auf verschiedene Hilfsmittel und zusätzliche Randbedingungen angewiesen. Durch Variation der Energie der eingestrahelten Röntgenstrahlung bzw. der Isotopensubstitution bei Neutronenbeugungsexperimenten oder allgemein formuliert durch Veränderung der Streulänge des Systems lässt sich der Verlust der Phaseninformation ausgleichen.

3.5 Kollimationsfehler

Um mit einer idealen, punktförmigen Geometrie eines monochromatischen Röntgenstrahls interpretierbare Spektren in endlicher Zeit zu erhalten sind sehr intensive Strahlungsquellen notwendig. Diese sind beispielsweise am HASYLAB oder an der ESRF gegeben. Ein weiterer Vorteil der Messung von Kleinwinkelstreu曲ven an diesen Großforschungseinrichtungen ist die höhere Auflösung der Geräte und die Möglichkeit, die Röntgenenergie in einem weiten Bereichen zu variieren, um z.B. Anomale Röntgenkleinwinkelstreuexperimente durchführen zu können [94, 128]. Werden weniger leistungsfähige Röntgenquellen wie z.B. Röntgenröhren verwendet, müssen, um ausreichende Strahlungsintensitäten zu erreichen, eine Reihe von Kompromissen gemacht werden, die sich

auf die Form der Streukurve auswirken.

Neben der häufig nicht vorhandenen monochromatischen Strahlung und der Strahlbreite des Röntgenstrahls führt besonders seine endliche Strahllänge zu einer erheblichen Abweichung der experimentellen Streukurve von der Theorie. Die Länge des Strahls beträgt bei einem Kollimationssystem in der Kratky-Geometrie ca. 2 cm. Um aus den Messungen die theoretischen Streukurven zu ermitteln, müssen aufwändige mathematische Operationen durchgeführt werden. Da die experimentellen Einflüsse mathematisch eine Faltung der idealen Streukurve mit den Apparatfunktionen darstellen, spricht man bei der Korrektur der Messkurve von einer Entfaltung. Zur Verdeutlichung des Sachverhalts und der in den Gleichungen verwendeten Abkürzungen ist die Geometrie des Kratky'schen Kollimationssystems in Bild 3.6 dargestellt.

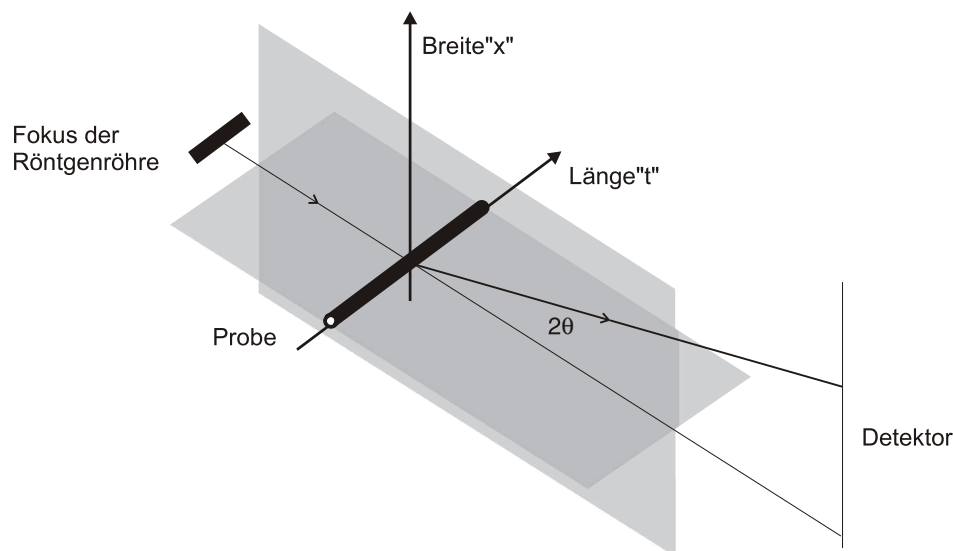


Abbildung 3.6: Darstellung der Kratkygeometrie und Erläuterung der Begriffe Strahllänge und Strahlbreite

3.5.1 Strahlbreitenverschmierung

Die Strahlbreite, die im Falle der Kratky-Geometrie einige $10 \mu\text{m}$ beträgt, kann in guter Näherung als δ -Funktion oder als Gaußkurve mit sehr geringer Halbwertsbreite beschreiben werden. Der Einfluss dieser Funktion lässt sich als Faltung der Messkurve mit der Strahlbreite darstellen. Mathematisch entspricht eine Faltung zweier beliebiger

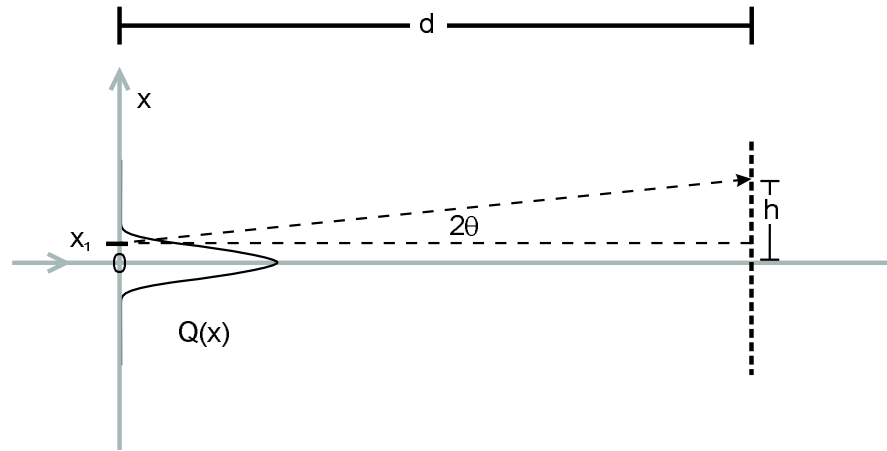


Abbildung 3.7: Darstellung des Strahlbreitenprofils und Einfluss auf die Streukurve; ein am Punkt x_1 mit der Intensität $Q(x_1)$ auftreffender Röntgenstrahl wird im Abstand d der Detektorebene genau dann im Abstand h vom Nullstrahl detektiert, wenn sein Streuwinkel 2θ gegeben ist durch $\tan(2\theta) = \frac{h - x_1}{d}$

Funktionen G und F einer Produktbildung der Funktionen im Fourier-Raum und anschließender Rücktransformation [83, Seiten 655-660]. Dies ist in den Gleichungen (3.41-3.43) dargestellt.

$$J(h) = \int G(x)F(h-x)dx \quad (3.41)$$

$$= G(h) * F(h) \quad (3.42)$$

$$\mathcal{J}(h) = \mathcal{G}(h) \cdot \mathcal{F}(h) \quad (3.43)$$

Hierbei sind $\mathcal{F}(h)$, $\mathcal{G}(h)$ und $\mathcal{J}(h)$ die jeweiligen Fourier-Transformierten der Funktionen $F(h)$, $G(h)$ und $J(h)$.

Mit den in Abbildung 3.7 dargestellten Größen ergibt sich für die Faltung der Streukurve mit dem Strahlbreitenprofil $Q(x)$ folgender Ausdruck:

$$I_b(h) = \int_{-\infty}^{\infty} Q(x)I_l(h-x)dx \quad (3.44)$$

I_b und I_l sind die Intensitäten der Streukurve vor und nach dem Falten mit der durch das Gerät bedingten Strahlbreitenfunktion.

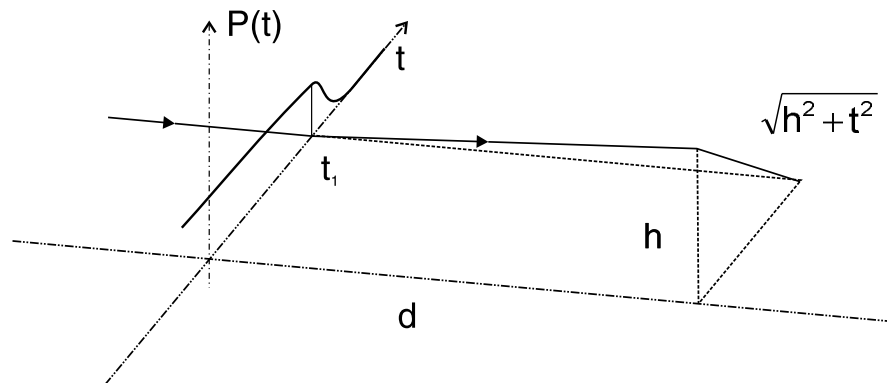


Abbildung 3.8: Darstellung des Strahllängenprofils und Einfluss auf die Streukurve; ein am Punkt t_1 mit der Intensität $P(t_1)$ auftreffender Röntgenstrahl wird im Abstand d der Detektorebene genau dann im Abstand h vom Nullstrahl detektiert, wenn sein Streuwinkel 2θ gegeben ist durch $\tan(2\theta) = \frac{\sqrt{h^2 + t^2}}{d}$

3.5.2 Strahllängenverschmierung

Die Verschmierung der Streukurve mit der Strahllänge hat den größten Einfluss auf die Form der experimentellen Kurve. Allgemein formuliert, lässt sich der Einfluss des Strahlprofils auf die gemessene Intensität $\tilde{I}(h)$ als Wichtungsfunktion $G(h,t)$ darstellen:

$$\tilde{I}(h) = \int_{-\infty}^{\infty} G(h,t) I_0(t) dt \quad (3.45)$$

Um eine möglichst gute Entfaltung durchführen zu können, sollten die Strahlgeometrie und damit die Wichtungsfunktion genau bekannt sein. Mathematisch entspricht dieser Einfluss einer zweidimensionalen Faltung der Streukurve mit der Strahllängenfunktion und ist weniger einfach zu lösen als die Strahlbreitenverschmierung. In der Literatur sind jedoch eine Vielzahl von Algorithmen, Methoden und Verfahren zur Lösung des Problems beschrieben. Die Wichtigsten werden im Kapitel 3.6 beschrieben. Mathematisch formuliert erhält man für die Strahllängenverschmierung mit den in Abbildung 3.8 definierten Parametern Gleichung 3.46. Diese Gleichung kann im Falle eines symmetrischen Strahlprofils vereinfacht werden zu Gleichung 3.47.

$$I_l(h) = \int_{-\infty}^{\infty} P(t) I_0(\sqrt{h^2 + t^2}) dt \quad (3.46)$$

$$I_l(h) = 2 \int_0^{\infty} P(t) I_0(\sqrt{h^2 + t^2}) dt \quad (3.47)$$

I_l und I_0 sind die Intensitäten der Streukurve vor und nach der Faltung, I_l kann in Gleichung 3.44 eingesetzt werden.

3.5.3 Wellenlängenverschmierung

Die Eliminierung der Wellenlängenverschmierung ist notwendig, da in den seltensten Fällen mit monochromatischer Röntgenstrahlung gearbeitet wird. Zur Bestimmung der wellenlängenabhängigen Intensitätsverteilung ist allerdings ein Monochromator notwendig. Der Fehler, der sich durch ein Vernachlässigen dieses Effektes ergibt, ist jedoch dann sehr gering, wenn man eine Metallfolie als Filter für die K_β -Strahlung verwendet. Mathematisch ausdrücken lässt sich dieser Effekt durch folgende Gleichung:

$$\tilde{I}(h) = \int_0^{\infty} W(\lambda') I_b\left(\frac{h}{\lambda'}\right) d\lambda' \quad (3.48)$$

mit $\lambda' = \frac{\lambda}{\lambda_0}$, wobei λ_0 die Wellenlänge der $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ist und $W(\lambda)$, die Verteilungsfunktion der Wellenlängen.

3.5.4 Weitere experimentelle Fehler

Neben den in den Kapiteln 3.5.1-3.5.3 dargestellten Fehlern ergeben sich weitere experimentelle Fehler aus der Tatsache, dass der Detektor nicht beliebig genau misst, sondern durch seine endliche Auflösung einem definierten Längenintervall eine bestimmte Zahl von Impulsen zuordnet. Im Falle des hier verwendeten ortsempfindlichen Detektors (OED) ist dieser Fehler jedoch zu vernachlässigen. Auch die Breite des Eintrittsfensters am Detektor von ca. 1 cm führt zu Fehlern, die allerdings bei der Messung des Strahlprofils mit demselben Detektor bei der Strahlprofilentfaltung automatisch berücksichtigt werden [69, Seite 123]. Weitere Fehler ergeben sich in der Intensitätsmessung

durch Schwankungen der Primärstrahlintensität der Röntgenröhre. Hinzu kommen statistische Fehler, die mit der Ereignis-Zählmethode verknüpft sind. Schließlich ist die Kalibrierung des Gerätes mit verschiedenen Eichsubstanzen nicht exakt durchführbar, vor allem wenn die Reinheit der Substanzen und die Temperaturkonstanz während der Messung (besonders bei den Messungen der lyotropen Flüssigkristalle) nicht gewährleistet werden kann.

3.5.5 Zusammenfassung

Da die verschiedenen, in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Einflüsse als näherungsweise unabhängig voneinander betrachtet werden können, lassen sie sich mathematisch durch die Überlagerung der einzelnen verschiedenen störenden Effekte darstellen, die man zusammenfassend als Kollimationsfehler bezeichnet. Durch eine Faltung der idealen Streukurve mit den einzelnen Fehlerfunktionen ergibt sich analytisch dabei folgender Gesamtausdruck [69, 129, 130]:

$$\tilde{I}(h) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} Q(x)P(t)W(\lambda)I_0\left(\frac{\sqrt{(h-x)^2+t^2}}{\lambda}\right)dxdt d\lambda \quad (3.49)$$

mit:

$W(\lambda)$: *Wellenlängenverteilung*

$Q(x)$: *Strahlbreite*

$P(t)$: *Strahlhöhe*

Um schließlich eine anschauliche Größe zu ermitteln, muss die Funktion noch Fouriertransformiert werden. Die erhaltene Autokorrelationsfunktion ist die räumliche Faltung der Elektronendichteverteilung mit sich selbst. Alle Transformationen können als unabhängig voneinander betrachtet werden und sind daher in beliebiger Reihenfolge ausführbar.

Um die Entfaltung der Streudaten durchführen zu können, wurden in der Anfangszeit der Kleinwinkelstreuung aufwändige mechanische Verfahren [131] entwickelt. Inzwischen werden allerdings nur noch numerische Verfahren durchgeführt, welche sich allerdings sehr stark in der zugrunde liegenden Methodik und im Anwendungsbereich unterscheiden. Die wichtigsten der in der Literatur beschriebenen Varianten

und Methoden sind in den folgenden Kapiteln 3.6.1-3.6.9 aufgeführt und in mathematische Formulierungen gefasst. Tabelle 3.6 listet kurz die wichtigsten Vor- und Nachteile der verschiedenen Varianten auf. Übersichten und Vergleiche der Methoden sind zu finden bei SCHMIDT [132], KENT und BRUMBERGER [133], VONK [134] und KRAUTHÄUSER [130, 135].

3.6 Korrekturen

3.6.1 Korrektur nach Guinier und Fournet

Schon GUINIER und FOURNET [136] haben früh erkannt, dass bei der Verwendung von punktförmigen Röntgenstrahlen die Intensität im Kleinwinkelbereich sehr gering ist und daher für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis sehr lange Messzeiten nötig wären. Um dies zu umgehen, wird statt eines punktförmigen ein strichförmiges Primärstrahlprofil verwendet. Die hierbei resultierenden mathematischen Probleme können nach GUINIER und FOURNET unter der Annahme eines unendlich breiten Strahls, und damit eines konstanten Beitrags der Strahlintensität über den gesamten Streubereich vereinfacht werden. Es wird zunächst die Ableitung der gemessenen Streufunktion bestimmt, ehe eine Division mit anschließender Integration folgt:

$$I(h) = -\frac{1}{\pi \cdot c} \int_0^{\infty} \frac{\tilde{I}'\left(\sqrt{h^2 + t^2}\right)}{\sqrt{h^2 + t^2}} dt \quad (3.50)$$

Dabei ergeben sich aber verschiedene Probleme. Zum einen gelten die von GUINIER und FOURNET gemachten Vereinfachungen nur für den Fall eines unendlich breiten Primärstrahls, mit anderen Worten darf nur der Bereich ausgewertet werden, in dem die Breite des Primärstrahls als unendlich angenommen werden kann. Dies ist im Experiment zwar häufig, aber nicht immer der Fall. Die zweite Einschränkung betrifft die Ableitung der Messkurve. Um hier Artefakte zu vermeiden, muss die Kurve möglichst glatt sein. Bei diesem Glättungsvorgang besteht allerdings, wie bei jeder Glättung von experimentellen Daten, die Gefahr wichtige Informationen zu verlieren.

Tabelle 3.6: Verfahren zur Entfaltung von Röntgenkleinwinkelstreu曲ven

Methode nach	Bemerkung	Beschreibung in Kapitel
Guinier und Fournet	Analytische Methode, bei der das Rauschen der Messkurve verstärkt wird	3.6.1
Lake	Iteratives Verfahren, Probleme durch Rundungsfehler	3.6.2
Glatter	Spline-Fit (ITP), beinhaltet Fourier-Transformation; das zweite Kriterium der Anpassung kann zu glatte Kurven liefern	3.6.3
Strobl	Analytisches Verfahren für äquidistante Messpunkte, zur 'Faltungsmatrix' wird die inverse Matrix ermittelt	3.6.4
Vonk	basierend auf dem Verfahren von Strobl, erzeugt weniger verrauschte Kurven	3.6.5
Luban und Deutsch	Analytisch, beruhend auf dem numerisch aufwändigen Verfahren der Laplace-Transformation	3.6.6
Gerber	Berechnung der Korrelationsfunktion durch Kosinus-Transformation der Streukurve	3.6.7
Krauthäuser	Aufwändige numerische Berechnungen, zufällige Diskretisierung im Realraum	3.6.8

3.6.2 Korrektur nach Lake

Die Methode von LAKE [137] verwendet im Gegensatz zu den meisten anderen Verfahren keinen analytischen, sondern einen iterativen Ansatz. Hier wird eine typische Funktion gewählt, die durch Falten mit dem bekannten Strahlbreiten- und Strahlhöhenprofil zu einer ersten Näherung der Messkurve wird. Als Ausgangskurve für die erste Näherung empfiehlt LAKE die Messkurve, zeigt aber, dass sich jede andere Kurve nach wenigen Iterationsschritten ebenfalls der Messkurve nähert. Anschließend wird durch die Bestimmung der Differenz zur tatsächlich gemessenen Funktion ein Korrekturanteil für die ursprünglich eingesetzte Kurve berechnet.

Mathematisch lässt sich damit auf Basis von Gleichung 3.49 mit den Randbedingungen $\int_{-\infty}^{\infty} Q(x)dx = 1$ und $\int_{-\infty}^{\infty} P(t)dt = 1$, sowie der Vernachlässigung der Wellenlängenverteilung $W(\lambda) = \delta(\lambda - \lambda_{CuK\alpha})$ das iterative Verfahren in die folgenden Schritte zerlegen.

In der Aufzählung sind aus Gründen der Übersichtlichkeit die Variablen der Funktionen nicht mit dargestellt. Die verschmierte gemessene Streuintensität $\tilde{I}(h)$ ist durch \tilde{I} gegeben. Das Kürzel *calc* steht für die während der Iteration berechneten Funktionen, der Index *i* entspricht dem *i*-ten Näherungsschritt und das Symbol \sim in \tilde{I} soll die mit dem Strahlprofil gefalteten Funktionen kennzeichnen, während die ungefalteten Funktionen ohne dieses Symbol nur als I dargestellt werden.

1. Einsetzen der Messkurve als erste Näherung für die Iteration

$$I_{i=0}^{calc} = \tilde{I}$$

2. Falten der Messkurve mit dem Strahlprofil $Q(x)$ und $P(t)$

$$\tilde{I}_i^{calc} = 2 \sum_{x=-\infty}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} Q(x)P(t) I_i^{calc} \Delta x \Delta t$$

3. Differenzbildung der erhaltenen ersten Näherung mit der gemessenen Funktion und Wichtung

$$\Delta_i = \left(\tilde{I}_i^{calc} - \tilde{I} \right) \cdot \frac{I_i^{calc}}{\tilde{I}_i^{calc}}$$

4. Korrektur der eingesetzten Funktion

$$\begin{aligned}
 I_{i+1}^{calc} &= I_i^{calc} - \Delta_i \\
 &= \tilde{I} \cdot \frac{I_i^{calc}}{\tilde{I}_i^{calc}}
 \end{aligned}$$

5. Ausgabe der Zwischenlösung, Überprüfung der Abbruchkriterien und bei Bedarf wiederholen der Schritte ab 2. .

Die Vorgehensweise von LAKE wurde von GLATTER [138,139] modifiziert. Der Nachteil der Methoden von Lake liegt in dem Rauschen, welches durch die Betrachtung jedes einzelnen Punktes entsteht. GLATTER schlug vor, die Differenzfunktion Δ_i mit einer Dreiecksfunktion zu falten, um diese zu glätten. Auch PEDERSEN [129] beschreibt den Aspekt, der durch den Strahlbreiteneinfluss verursacht wird. Diese Vorgehensweise wird in der hier vorliegenden Arbeit verwendet, statt der von GLATTER verwendeten Dreiecksfunktion wird allerdings eine stark asymmetrische Dreiecksfunktion verwendet, wie sie von PEDERSEN beschrieben wird und die die Tatsache berücksichtigt, dass Streubeiträge der idealen Streukurve I_0 am Punkt h nichts zu Punkten $h+\Delta h$ der verschmierten Strahlintensität beitragen. Eine typische Form der Dreieckskurve ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

3.6.3 Korrektur nach Glatte

Abgesehen von der Verbesserung der Methode nach LAKE gibt GLATTER noch eine weitere Möglichkeit an, die Entfaltung der Streukurve durchzuführen. Diese basiert auf der Berechnung der gefalteten Messkurven eines orthogonalen Funktionssatzes und anschließender Berechnung der Koeffizienten der einzelnen Funktionen [69,140–142]. Dazu wird zuerst eine Randbedingung für eine maximale Teilchengröße D_{max} eingeführt, für die gilt:

$$D_{max} \geq D \tag{3.51}$$

und somit

$$\rho(r) = 0 \text{ für } r \geq D_{max} \tag{3.52}$$

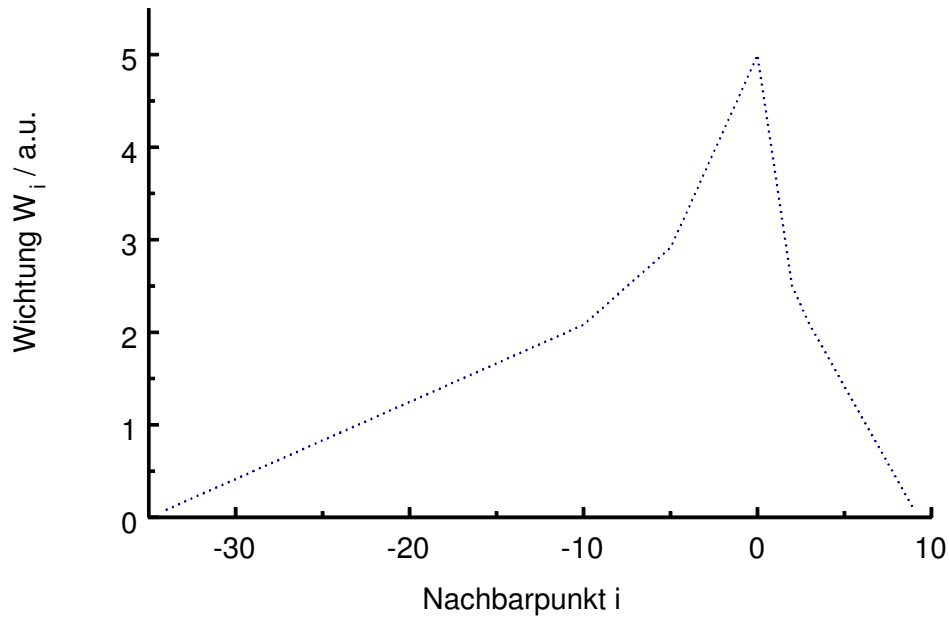


Abbildung 3.9: Dreiecksfunktion zur Glättung der beim iterativen Verfahren auftretenden Differenzfunktion

Hierbei ist $\rho(r)$ die Abstandsverteilungsfunktion, die durch eine Summe von kubischen Spline-Funktionen φ dargestellt wird:

$$\rho(r) = \sum_{\nu=1}^N c_{\nu} \varphi_{\nu}(r) \quad (3.53)$$

Aus diesen Splinefunktionen lassen sich mit Hilfe der Transformationen T_1 bis T_4 die einzelnen Streufunktionen $\chi_{\nu}(h)$ berechnen.

$$\chi_{\nu}(h) = T_1 T_2 T_3 T_4 \varphi_{\nu}(r) = T_2 T_3 T_4 \Psi_{\nu}(h) \quad (3.54)$$

hierbei bedeuten:

- T_1 : Fourier-Transformation (Gl. 3.12)
- T_2 : Faltung mit der Wellenlängenverteilung (Gl. 3.48)
- T_3 : Faltung mit der Strahlhöhe (Gl. 3.46)
- T_4 : Faltung mit der Strahlbreite (Gl. 3.44)
- $T_1 \varphi_{\nu}(r) = \Psi_{\nu}(h)$: Fourier-Transformierte der Spline-Funktion

Als Randbedingung für die Berechnung der einzelnen Spline-Funktionen und zur

Stabilisierung des Algorithmus wurde von GLATTER und KRATKY folgende Regularisierung eingeführt:

$$(L + \lambda N_c) = \min \quad (3.55)$$

mit

$$L = \int_{h_1}^{h_2} \frac{\left[I_{exp}(h) - \sum_{\nu=1}^N c_\nu \chi_\nu(h) \right]^2}{\sigma^2(h)} dh \quad (3.56)$$

und

$$N_c = \sum_{\nu=1}^{N-1} (c_{\nu+1} - c_\nu)^2 \quad (3.57)$$

Gleichung 3.57 führt zu einer Glättung der Koeffizienten-Kurve der Spline-Funktionen. Krauthäuser [130] hat gezeigt, dass dadurch Informationen über die Abstands- oder Größenverteilung im untersuchten System verloren gehen können. Trotz dieser Probleme ist diese eine der am häufigsten verwendeten Vorgehensweisen im Bereich der Auswertung von Röntgenkleinwinkelstreudaten, da sie sofort eine Lösung im Realraum (z.B. die Partikelgrößenverteilung) liefert und auch im Hinblick auf die Rechenzeit sehr effizient ist.

3.6.4 Korrektur nach Strobl

Ein von STROBL (Universität Freiburg) entwickeltes Programm [143] vernachlässigt die Einflüsse von Strahlbreite und Detektorbreite und betrachtet nur die Strahllängenfunktion und den Einfluss der Länge des Detektor-Fensters.

$$\tilde{I}(h) = \int_{b=h}^{\infty} G(b^2 - h^2) I_0(b) db^2 \quad (3.58)$$

$$\text{mit } G(b^2 - h^2) = \frac{V(\sqrt{b^2 - h^2}) + V(-\sqrt{b^2 - h^2})}{2\sqrt{b^2 - h^2}} \quad (3.59)$$

Hierbei ist $G(b^2 - h^2)$ eine Wichtungsfunktion, die durch die Detektor- und Strahllänge festgelegt wird. Die Größe V beschreibt die Intensitätsverteilung des Strahls entlang

des Spaltes. Diese Gleichung 3.58 lässt sich als lineares Gleichungssystem betrachten:

$$\tilde{\mathbf{I}} = \hat{\mathbf{g}} \cdot d \cdot \mathbf{I}_0 \quad (3.60)$$

$$\text{mit } \hat{\mathbf{g}} = [\hat{g}(h_i, b_i) = \frac{1}{d} \int_{b'=b_j}^{b_j+1} G(b'^2 - h_i^2) db'^2] \quad (3.61)$$

$$\text{und } \tilde{\mathbf{I}} = [\tilde{I}(h_i)] ; \mathbf{I}_0 = [I_0(b_i)] \quad (3.62)$$

Die Größe d beschreibt den Abstand der äquidistanten Stützstellen h_i und b_i . Die Unsicherheiten der Lösung, die durch die fehlerbehafteten Messungen hervorgerufen werden, schätzt STROBL mit Hilfe der Konditionszahl $\text{cond}_\infty(\hat{\mathbf{g}})$ der Matrix ab.

3.6.5 Korrektur nach Vonk

VONK geht einen zu STROBL vergleichbaren Weg zur Berechnung der entfalteten Streukurve [134]. Ausgehend von der bekannten Gleichung für die Strahlbreitenverschmierung 3.46 formuliert er eine Summation über die ideale Streuintensität I , wobei die Strahlbreitenfunktion durch P dargestellt wird:

$$\tilde{I}(h_i) = \sum_j P(\sqrt{r_j^2 - h_i^2}) I_0(r_j) \Delta y_j \quad (3.63)$$

Hierbei ist $\Delta y_j = \sqrt{r_j^2 - h_i^2} - \sqrt{r_{j-1}^2 - h_i^2}$. Die Summation läuft über die Intervalle i der gefalteten und die Intervalle j der entfalteten Kurve. Für den Fall gleicher Intervalle Δr und Δh kann diese Gleichung als lineares Gleichungssystem betrachtet werden:

$$\tilde{I}(h_i) = \sum_j a_{i,j} I_{0,j} \quad (3.64)$$

Die Koeffizienten der Matrix $a_{i,j}$ ergeben sich aus:

$$a_{i,j} = P(\sqrt{r_j^2 - h_i^2}) \cdot \left(\sqrt{r_j^2 - h_i^2} - \sqrt{r_{j-1}^2 - h_i^2} \right) \quad (3.65)$$

Durch die von STROBL gezeigte Verstärkung zufälliger experimenteller Fehler in der entfalteten Kurve [143] nimmt VONK nun nicht jeden Punkt der Kurve, sondern nur jeden dritten, vierten oder fünften Punkt. Die Punkte dazwischen werden mit Hilfe einer quadratischen Interpolation berücksichtigt. Damit erhält man statt einem Gleichungssystem mit M Gleichungen und m Unbekannten ein Gleichungssystem mit

nur m/n Unbekannten. Dieses kann mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet werden.

Die Vorteile dieser Methode sind:

- Einfache Mathematik, die in einem kurzen Computerprogramm zu realisieren ist.
- Berechnung ist mit beliebigen Intensitätsverteilungen des Primärstrahlprofils möglich
- Keine Vorbehandlung der Messdaten
- Einfache Bedienung, keine Parameter notwendig.

3.6.6 Korrektur nach Deutsch und Luban

DEUTSCH und LUBAN entwickeln ein grundlegend anderes Verfahren zur Entschmierung der Messkurve. Sie berechnen mit Hilfe einer Laplace-Transformation aus der Strahlbreitenfunktion eine Transmissionfunktion $g(t)$, mit der sich die Lösung des Problems einfach gestaltet [144–147].

Dazu wird Gleichung 3.46 analog zu [78] umgeformt:

$$I_0(\vec{h}) = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} g(t) \frac{\tilde{I}'(\sqrt{h^2 + t^2})}{\sqrt{h^2 + t^2}} dt \quad (3.66)$$

Diese Gleichung ist nur für einen “unendlich“ breiten Röntgenstrahl einfach zu lösen. In diesem Fall bekommt man als Transmissionsfunktion $g(t)$ eine Konstante. Erst mit Hilfe der - allerdings numerisch sehr aufwändigen - Laplace-Transformation besteht die Möglichkeit, Transmissionsfunktionen für beliebige Spaltgeometrien zu berechnen.

3.6.7 Korrektur nach Gerber

Auch GERBER [148,149] stellt zunächst einen analytischen Ausdruck für die verschmierte Streuintensität $\hat{I}(h)$ auf, wie sie in Kapitel 3.5.5 beschrieben ist. Die zweidimensionale Faltung der idealen Strahlintensität $I(h)$ erfolgt mit dem Längenprofil $P(t)$ und dem Breitenprofil $G_2(h)$ des Röntgenstrahls:

$$\hat{I}(h) = G_2(h) * \int_0^{\infty} I(\sqrt{h^2 + t^2}) P(t) dt \quad (3.67)$$

Die Autokorrelationsfunktion $C(r)$ ist gegeben als Sinustransformierte der Absolutintensität $I^*(h)$ durch:

$$C(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int h^2 I^*(h) \frac{\sin(hr)}{hr} dh \quad (3.68)$$

Bei der eigentlichen Messung erhält man nicht die verschmierte Intensität, sondern eine Anzahl von Impulsen an definierten, äquidistanten Messstellen $\delta(k\Delta h)$, die in einem engen Messbereich zwischen h_{min} und h_{max} liegen. Daher beschreibt GERBER die tatsächliche gemessene Streufunktion $S(h_k)$ analytisch als Produkt aus Streu- und Gerätefunktionen, ergänzt um einen Term für das Detektorrauschen an den einzelnen Messpunkten $N(k\Delta h)$:

$$S(h_k) = \delta(k\Delta h) \cdot G_1(h) \cdot \hat{I} + N(k\Delta h) \quad (3.69)$$

wobei

$$\delta(k\Delta h) = \begin{cases} 1 & \text{für } h = k \cdot \Delta h \quad \text{mit } k = 1, 2, 3 \dots \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.70)$$

und

$$G_1(h) = \begin{cases} 1 & \text{für } h_{min} < h < h_{max} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.71)$$

Um die Faltung von der verschiedenen Funktionen in Gleichung 3.67 zu vermeiden, führt er eine Frequenzfunktion $F(r)$ ein, die gegeben ist als Kosinustransformierte der Streufunktion $S(h_k)$:

$$F(r) = \int_0^{\infty} S(h_k) \cos(hr) dh \quad (3.72)$$

Diese steht mit der Autokorrelationsfunktion $C(r)$ aus Gleichung 3.68 in Zusammenhang:

$$F(r) = g_2(r) 2\pi^2 \int_0^\infty C(\sqrt{r^2 + z^2}) W(z) dz \quad (3.73)$$

$$\text{mit } W(z) = z \int_0^\infty P(t) J_0(z t) dt \quad (3.74)$$

Hierbei ist $g_2(r)$ die Kosinustransformierte der Strahlbeitenfunktion, $J_0(z t)$ ist eine Bessel-Funktion nullter Ordnung ersten Grades.

Für die Korrelationsfunktion kann eine Obergrenze L definiert werden, jenseits derer keine Korrelation der Elektronendichteverteilung mehr vorhanden ist ($C(r) = 0$ für $r > L$). Im Bereich der Frequenzfunktion entspricht diese Obergrenze einer Grenzfrequenz X . In diesem Bereich $[0; X = \pi/\Delta h]$ kann die Frequenzfunktion analytisch in einem Satz orthogonaler Kosinus-Funktionen entwickelt werden

$$F(r) = a_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{X}} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \sqrt{\frac{2}{X}} \cos(k \cdot \Delta h \cdot r) \quad (3.75)$$

GERBER hat weiterhin gezeigt, dass die Koeffizienten a_k proportional den an den Punkten h_k gemessenen Streuintensitäten sind. Nimmt er nun einen unendlich langen Primärstrahl an und vernachlässigt den Breiteneinfluss, so vereinfacht sich die Gleichung 3.73 und er erhält:

$$F(r) = 4\pi^2 \int_0^\infty C(\sqrt{r^2 + z^2}) dz \quad (3.76)$$

Daraus ergibt sich für die gesuchte Korrelationsfunktion $C(r)$:

$$C(r) = \frac{-1}{2\pi^3} \int_0^\infty \frac{F'(\sqrt{r^2 + z^2})}{\sqrt{r^2 + z^2}} dz \quad (3.77)$$

Hierbei geht analog zur ersten Idee von GUINIER die Ableitung der Frequenzfunktion in die Berechnung der Korrelationsfunktion ein. Da GERBER aber einen analytischen Ausdruck für die Funktion im interessanten Intervall besitzt, ist der Einfluss des Rauschens geringer als bei GUINIER. Um Abbrucheffekte zu vermeiden werden die Kurven im Bereich großer Streuvektoren um Terme der Form $\frac{const}{h^4}$ angenähert und bis unendlich erweitert.

Neben der Voraussetzung eines unendlich langen Primärstrahls ist auch die strenge Form, in der die Messdaten vorliegen müssen ein Nachteile dieses Programms, das nur für Computer auf MS-DOS[®]-Basis vorliegt.

3.6.8 Korrektur nach Krauthäuser

Eine weitere Möglichkeit der Auswertung von Röntgenkleinwinkelstreudaten wurde von 1994 – 96 an der Universität Köln durch KRAUTHÄUSER im Rahmen seiner Dissertation entwickelt [130]. Ziel der Arbeit war es, ein Verfahren zur Auswertung von Kleinwinkelstreudaten zu entwickeln, welches nicht durch die Notwendigkeit der Verwendung von Regularisierungsverfahren zu unbefriedigenden Ergebnissen führt. Der zentrale Ansatz der neuen Methode wird durch KRAUTHÄUSER so formuliert [130, S. 40]:

”Eine physikalisch sinnvolle Ortsraumverteilung muss unabhängig von der zu ihrer Darstellung gewählten Diskretisierung sein. Strukturen, die von der Diskretisierung abhängen, sind physikalisch irrelevant.”

Das dabei entstandene frei erhältliche Programm `flood` ist zum einen sowohl sehr gut dokumentiert [150], als auch im Quellcode vorhanden, so dass es auf verschiedenen Computer-Plattformen kompiliert und eingesetzt werden kann. Der Ablauf des Programms kann wie folgt beschrieben werden:

1. Zufällige Unterteilung der Realraum-Achse (R-Achse) und Aufstellen der Ansatzfunktionen $\phi_\nu(R)$;
Die gesuchte Verteilung im Realraum $D(R)$ ist gegeben durch die Superposition aller Ansatzfunktionen mit den Wichtungsfaktoren c_ν
2. Faltung der erhaltenen Streukurven (Ansatzfunktionen) mit dem Strahlprofil
3. Variation der Koeffizienten der einzelnen Kurven bis zum Übereinstimmen mit der experimentellen Kurve mit Hilfe eines **Least-Square-Algorithmus**
4. Ablegen der Koeffizienten in einem Lösungsfile und Mittelung über die bisher vorhandenen Lösungen
5. Weiter mit Punkt 1

Nach Abschluss der vorgegebenen Anzahl an Iterationen kann das Lösungsfile ausgewertet werden.

KRAUTHÄUSER hat gezeigt, dass nach der Summation von 100 Einzellösungen eine sehr gute Gesamtlösung erhalten wird. Diese *Struktur Interferenz Methode* ist mit den in der Literatur beschriebenen *Maximum-Entropie-Methoden* [151, 152] vergleichbar. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem Verfahren von GLATTER aus Kapitel 3.6.3 ist das Fehlen der Notwendigkeit einer zusätzlichen Randbedingung. Nachteile dieser Methode liegen jedoch bei der Berechnung sehr enger Partikelgrößenverteilung, wie sie z.B. bei den unter Zusatz von Pluronic P123[©] gefällten Siliciumdioxide (siehe Kapitel 4.7) auftreten. In diesem Fall ist eine Methode, die eine möglichst große Bandbreite von Partikelgrößen annimmt, ungeeignet. Für die in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten Zirconiumdioxid-Kolloide kann eine solch scharfe Größenverteilung jedoch ausgeschlossen werden.

3.6.9 Weitere Methoden

Für die Auswertung von strahlprofilverschmierten Röntgenkleinwinkelstreuern gibt es verschiedene frei erhältliche Computerprogramme. Dazu gehört die direkte Methode ("Direct Method") nach SINGH [153], die zum Teil auf einem Ansatz von VONK [134] beruht. Hier wird analog zu Gleichung 3.46 vorgegangen, wobei Symmetrie-Effekte zur Vereinfachung des Integrals führen. Die sehr geringen Störeffekte, die durch die Strahlbreite $Q(x)$ und die Wellenlängenverteilung $W(\lambda)$ verursacht werden, werden vernachlässigt.

$$\tilde{I}(h) = \int_0^{\infty} [P(t) + P(-t)] I_0 \left(\sqrt{h^2 + t^2} \right) dt \quad (3.78)$$

SINGH bietet das Auswerteprogramm zum Herunterladen an*. Neben dem eigentlichen Programm sind auch mehrere Beispiel-Dateien vorhanden. Unklar ist allerdings, warum sich die beigelegten Beispiele nicht mit dem Programm auswerten lassen.

Des weiteren bietet SVERGUN das frei erhältliche Programm GNOM [154, 155] an. Dieses Programm verwendet einen Algorithmus zur Lösung unterbestimmter Probleme, welcher von TIKHONOV UND ARSEININ [156] vorgeschlagen wurde.

*<http://physics.queensu.ca/wwwhome/singh/download.html>

Bei beiden Programmen ist allerdings weder der Quellcode erhältlich, noch die Dokumentation, abgesehen von den angegebenen Literaturstellen, besonders ausführlich. Für die Auswertung der Messdaten sind daher beide nur bedingt geeignet.

3.7 Aggregationsverhalten

Das Aggregationsverhalten von kolloiden Teilchen kann durch zwei Grenzfälle beschrieben werden. Zum einen mit dem Modell der diffusionskontrollierten Aggregation (DLA[†]), einem Modell, bei dem ein Monomer sich im Raum frei bewegen darf und bei Annäherung an einen Cluster mit diesem eine Bindung eingeht, die nicht mehr gebrochen wird. Computersimulationen für dieses Modell zeigen fraktale Strukturen, die auch einigen experimentellen Befunden entsprechen. In einem zweiten Modell findet die Bindungsbildung nicht in jedem Fall statt, und ein Bindungsbruch zu einem späteren Zeitpunkt ist erlaubt, das Wachstum der Cluster erfolgt hierbei also reaktionskontrolliert (RLA[‡]). Dieses Modell liefert deutlich kompaktere Teilchen. Treten bei den Aggregationen nicht nur Monomere auf, die sich bewegen, sondern können auch Cluster diffundieren, was realistischer ist, so spricht man von einer Diffusionskontrollierten Cluster-Aggregation (DLCA) bzw. von einer Cluster-Cluster-Aggregation (CCA). Letztere wird auch RLCA genannt. Umfassende Darstellungen zur Teilchenaggregation sind bei AVNIR [157] und bei POON und HAW [158] nachzulesen.

Durch die unterschiedlichen Mechanismen und die daraus berechenbaren Korrelationsfunktionen lassen sich auch die fraktalen Exponenten der aggregierten Teilchen bestimmen. Sie ergeben sich zu den in Tabelle 3.7 dargestellten Werten.

Bei der DLCA erhält man einen proportionalen Zusammenhang zwischen dem Radius des Partikels und der Reaktionsdauer t . Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist dem Diffusionskoeffizienten der Partikel in Lösung proportional. Im Falle der RLCA erhält man dichter gepackte Kolloide mit einer fraktalen Dimension von 2,1 und einen exponentiellen Zusammenhang zwischen r und t : $r \sim e^{-t}$. Beide Modelle wurden mit Hilfe von Computersimulationen überprüft [165].

[†]Diffusion Limited Aggregation

[‡]Reaction Limited Aggregation

Tabelle 3.7: Fraktale Dimensionen von Kolloidteilchen für unterschiedliche Aggregationsmodelle aus Computersimulationen

	Fraktale Dimension	
	in 2 Dimensionen	in 3 Dimensionen
DLA	1.6 - 1.7 [159–161]	2,6 [161]
DLCA	1,38 - 1,51 [162–164]	1,8 - 1,94 [165]
RLA/RLCA	1,69 - 1,72 [161, 164]	2,5 - 2,6 [161]
Self Avoiding Random Walk	1,33 [160]	

3.8 Röntgenbeugung

Analog zur Röntgenkleinwinkelstreuung lässt sich auch die Theorie der Weitwinkelstreuung betrachten [66]. Wie in Gleichung 3.8 dargestellt, ist die Amplitude der gestreuten Strahlung gleich der Fourier-Transformierten der Elektronendichteverteilung der Probe. Für kristalline Substanzen (im idealen Grenzfall Einkristalle) lässt sich die Elektronendichte als periodische Funktion darstellen, die sich aus der Lage der Atome im Kristall ergibt. Die Transformierte dieser periodischen Funktion zeigt im Streuraum scharfe Reflexe, aus denen Atomabstände und -anordnungen berechenbar sind. Beim Übergang von einer ideal kristallinen zu einer amorphen Struktur wird die Regelmäßigkeit der Anordnung geringer, und statt einer periodischen, langreichweitigen Ordnung trägt nur noch die nächste Umgebung der Atome zur Streuung der Röntgenstrahlen bei. Die scharfen Signale in den Streufunktionen verbreitern sich, bis nur noch eine relativ unstrukturierte Kurve vorhanden ist. Im amorphen Fall lässt sich die Streufunktion darstellen als [166]:

$$I(h) = f_e^2(h) \sum_{i=1}^m n_i z_i^2 + f_e^2(h) \sum_{i,j} \frac{n_i n_j z_i z_j \bar{\rho}}{h} \int_0^{\infty} 4\pi R (g_{ij}(R) - 1) \sin(hR) dR \quad (3.79)$$

Hierbei beschreibt der erste Summand den Beitrag der Atomstreuung des i -ten Atoms mit der Elektronenzahl z_i und dem stöchiometrischen Faktor der Atomsorte n_i , f_e ist der mittlere Atomformfaktor. Der zweite Summand beschreibt die Wechselwirkungsterme zwischen den Atomen i und j im Abstand R , $\bar{\rho}$ ist die mittlere Teilchendichte

und $g_{ij}(R)$ ist die Korrelationsfunktion des Atompaares, die angibt, mit welcher Abweichung einer mittleren Wahrscheinlichkeit ein Atom der Sorte i im Abstand R vom Atom j vorhanden ist. Durch die Fourier-Transformation der gemessene normierte Streuintensität $I_{ex}(h)$ erhält man die gewichtete Summe der Atompaareskorrelationsfunktion $G(R)$.

$$G(R) = \frac{\sum_{i,j} n_i n_j z_i z_j \cdot g_{ij}(R)}{\sum_{i,j} n_i n_j z_i z_j} \quad (3.80)$$

$$= 1 + \frac{1}{2\pi^2 R \bar{\rho} (\sum_{i=1}^m n_i z_i)^2} \int \frac{I_{ex}(h) - I_{at}(h)}{f_e^2(h)} h \sin(hR) dh \quad (3.81)$$

Um die experimentelle Streuintensität zu ermitteln, müssen die Messdaten bezüglich Polarisation und Absorption korrigiert werden [166].

Kapitel 4

Experimente

4.1 Die Kratky-Kamera

Zur Aufnahme der Röntgenkleinwinkelstreu曲ven wurde eine Kratky-Kamera der Firma Anton Paar K. G., Graz, verwendet, zum Aufbau des Blendensystems sei auf Abbildung 4.1 und die Literatur verwiesen [126, 167, 168]. Als Röntgenröhre wird eine Cu-Röhre verwendet, deren charakteristische Cu- K_β -Linien mit Hilfe einer Nickelfolie reduziert wurden (s. Kapitel 4.2.1). Der Probenraum wurde mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Firma Edwards, Offenbach) evakuiert, als Detektor wurde ein 5 cm langer positionssensitiver Detektor (PSD) der Firma mbraun, Garching verwendet. Als Zählgas wurde eine Argon/Methan-Mischung mit einem Methananteil von $\geq 7,7\%$ verwendet. Die Messwerterfassung wurde von einer Amplituden-Spectra-Analyzer-Schnittstellenkarte (ASA) in einem PC mit Hilfe des Programms `ASA Control Tool` durchgeführt. Die wichtigsten Daten des experimentellen Aufbaus sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Alle Messungen wurden in abgeschmolzenen Markröhrchen (Glas Nr. 50) der Fa. Hilgenberg GmbH, Malsfeld mit einem Aussendurchmesser von 1 mm durchgeführt. Das Abschmelzen der Markröhrchen war nötig, um die Messung der hauptsächlich flüssigen Proben im Vakuum durchführen zu können. Die Untergrundstreuung der Kapillaren ist sehr ähnlich, so dass ohne einen großen Fehler zu begehen eine mittlere Untergrundstreuung angenommen werden konnte. Für Messungen bei erhöhter Temperatur stand eine beheizbare Probenaufnahme der Fa. Anton Paar K. G., Graz zur Verfügung.

Tabelle 4.1: Wichtige Daten zum experimentellen Aufbau

Verwendete Röntgenstrahlung	Cu- Röhre mit 25 μm Ni-Folie
Wellenlänge der Röntgenstrahlung (Cu- K_α)	0,154 nm
Betriebsbedingung für Röhre	40 kV, 35 mA (30 mA)
Abstand Probe – Detektor	24,32 cm
Auswertbarer Streubereich	$0,2^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$ $0,15 \text{ nm}^{-1} \leq h \leq 5 \text{ nm}^{-1}$
Strahlbreite	$\sim 40 - 120 \mu\text{m}$
Strahllänge	2 cm
Betriebsspannung des Detektors	3,6 kV
Betriebsdruck des Detektorzählgases	7,5 bar

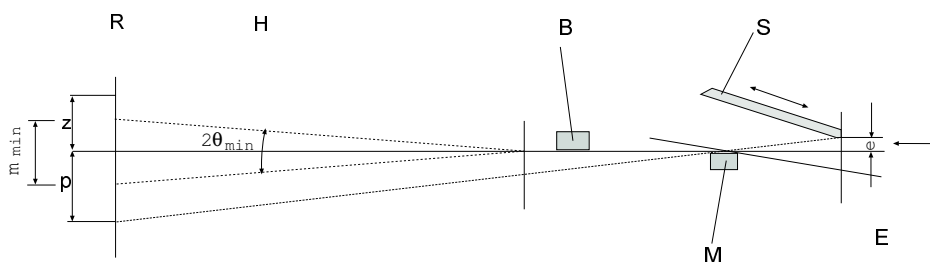


Abbildung 4.1: Blendensystem nach Kratky aus [126]

Der von rechts durch den Eingangsspalt E eintretende Röntgenstrahl wird über die beweglichen Spalte S und M, sowie die Brücke B bis zur Registrierebene R fokussiert. Die Auflösung der gemessenen Streukurve nimmt mit abnehmendem Abstand \overline{EM} zu.

Tabelle 4.2: Übersicht der Absorption von Cu-Strahlung durch Nickel

Strahlung	Wellenlänge	Massenabsorptionskoeffizient	$\frac{I}{I_0}$ bei 25 μm Ni-Folie
Cu- K_{α_1}	1.541 Å	$48.8 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$	0.338
Cu- K_{α_2}	1.544 Å	$48.8 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$	0.338
Cu- K_{β}	1.392 Å	$283 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$	0.002

4.2 Modifizierung, Justierung und Kalibrierung der Kratky-Kamera

4.2.1 Modifizierung

Um die in Kapitel 3.5.3 erwähnte Wellenlängenverschmierung möglichst auszuschließen wurde am Strahlaustritt der Röhrenhaube eine Nickelfolie der Dicke 25 μm angebracht. Dies führt zwar zu einer Reduktion der Intensität der Cu- K_{α} -Strahlung auf 33% der Ausgangsintensität, die Cu- K_{β} -Strahlung wird allerdings fast vollständig absorbiert. Mit den Massenabsorptionskoeffizienten für Nickel für die Wellenlängen der Cu-Strahlung ergeben sich die in Tabelle 4.2 dargestellten Veränderungen.

4.2.2 Justierung

Bei der Justierung der Kratky-Kamera kann analog der Anweisung in der technischen Dokumentation vorgegangen werden [126]. Dabei wurden Strahlbreite und Primärstrahlfänger so justiert, dass bei möglichst kleinen Winkeln gemessen werden konnte, ohne dass der Nullstrahl bei der Messung störte. Abbildung 4.2 zeigt einen Vergleich der verschiedenen Untergrundkurven. In Abbildung 4.2 a) ist der durch 5 mm Aluminiumblech abgeschwächte Nullstrahl zu sehen, in Abbildung 4.2 b) erkennt man den geringen Anteil der Blendenstreuung und in Abbildung 4.2 c) ist das Detektorrauschen gezeigt, welches etwa eine Größenordnung kleiner als die Blendenstreuung in Abbildung b) ist.

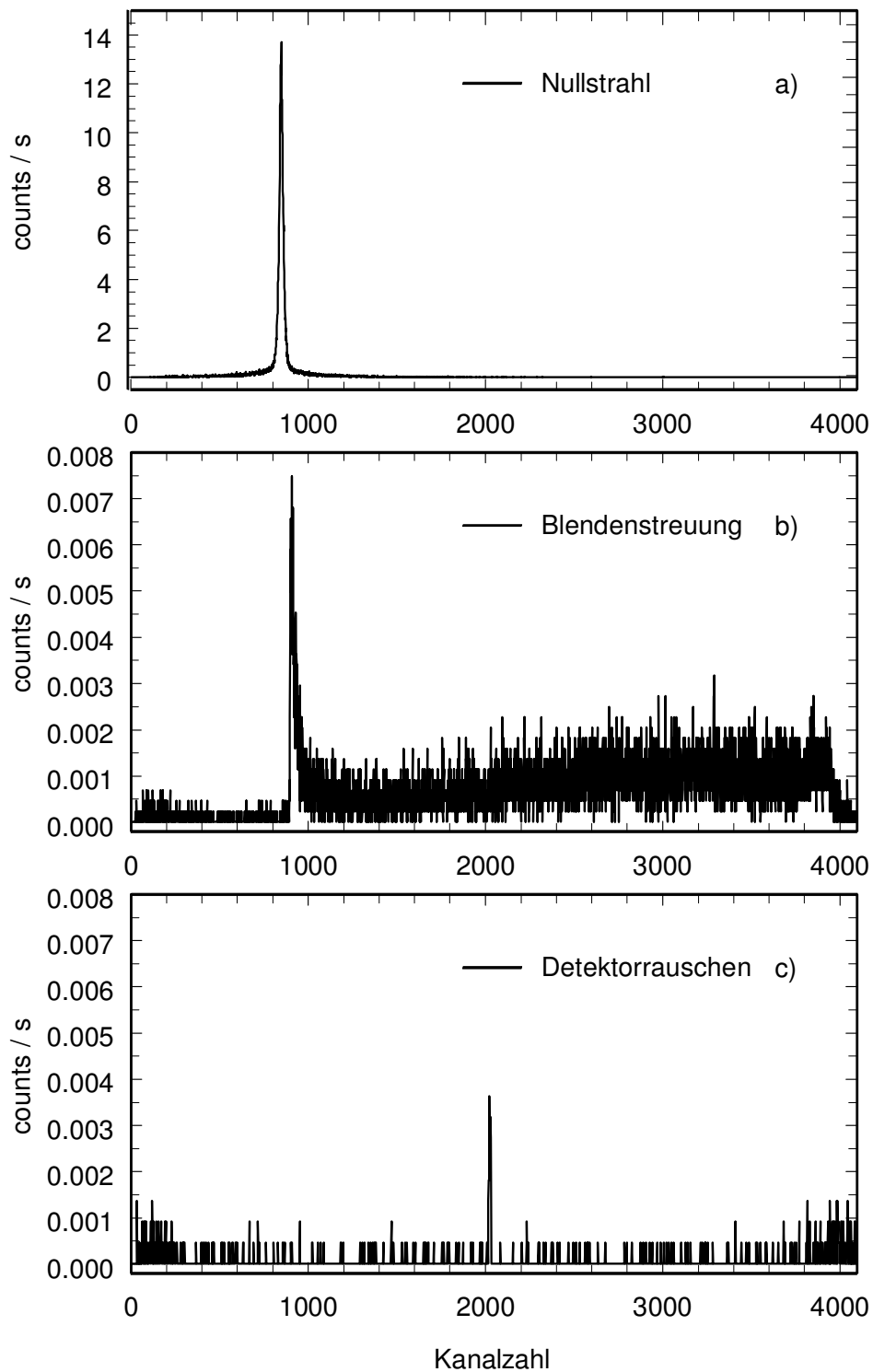


Abbildung 4.2: a) Nullstrahl, abgeschwächt durch ca. 5 mm Aluminium, b) Blendenstreuung, c) Detektorrauschen

4.2.3 Winkelkalibrierung

Um eine exakte Winkelkalibrierung durchzuführen, sind kristalline Substanzen am besten geeignet, deren Hauptreflexe im Bereich der Kleinwinkelstreuung liegen. Da die meisten anorganischen kristallinen Verbindungen deutlich kleinere Netzebenenabstände und damit größere Streuwinkel aufweisen und sehr viele organische Verbindungen nicht ideal kristallisieren, gestaltet sich das Auffinden geeigneter Proben schwierig. Eine der am besten geeigneten Gruppen sind Salze organischer Verbindungen wie die Fettsäuresalze, Tetraalkylammoniumverbindungen mit langen Alkylketten sowie langkettige Alkohole. Ebenfalls geeignet sind Zeolithe. Da die Struktur der Zeolithe jedoch empfindlich von den Synthesebedingungen abhängt, ist der Vergleich dieser Messdaten mit Literaturwerten problematisch.

Aus diesen Gründen wurde zur Winkelkalibrierung eine Octadecanol-1-Probe verwendet. Diese zeigt ein signifikantes Signal bei einem Streuvektor von $h = 1.525 \text{ nm}^{-1}$ [169], welcher einem Netzebenenabstand von $d = 4.12 \text{ nm}$ entspricht (s. Abbildung 4.6). Als weitere Referenzsubstanz zur Überprüfung der Abstandskalibrierung wurde Silberstearat $\text{Ag}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3)$ eingesetzt. Silberstearat besitzt eine Langperiode von 4.868 nm , was einem Streuvektor von 1.29 nm^{-1} für $n = 1$ bei $\text{CuK}_{\alpha 1}$ entspricht (s. Abbildung 4.7) [170, 171]. Eine exakte Aufstellung der Messergebnisse ist in den Kapiteln 4.4 und 4.5 zu finden. Weitere Verbindungen, die sich zur Winkel- bzw. Abstandskalibrierung der Kratky-Kamera eignen, sind in den Kapiteln 4.6 - 4.7 beschrieben.

4.2.4 Intensitätskalibrierung

Die Intensitätskalibrierung der Messungen wurde mit Hilfe der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Wanderspaltmethode nach Gleichung 3.39 durchgeführt.

4.2.5 Detektoreffizienz

Zur Kalibrierung der Kratky-Kamera sind verschiedene Arbeiten notwendig. Für die Kalibrierung der Detektorempfindlichkeit wurde anstelle einer Probe, eine Eisen-Folie in die Halterung gebracht, deren Fluoreszenz-Strahlung winkelunabhängig ist, und damit geeignet ist, den linearen Empfindlichkeitsbereich des Detektors zu bestimmen. In Abbildung 4.3 ist zu erkennen, dass der Detektor in weiten Bereichen linear arbeitet und nur zu den Enden hin einen deutlichen Anstieg der Empfindlichkeit aufweist. Bei

einer Aufteilung des Detektors in 1024 Kanäle muss so am Beginn und am Ende jeweils ein Verlust von ca. 50 Kanälen bei der Interpretation der Messdaten in Kauf genommen werden.

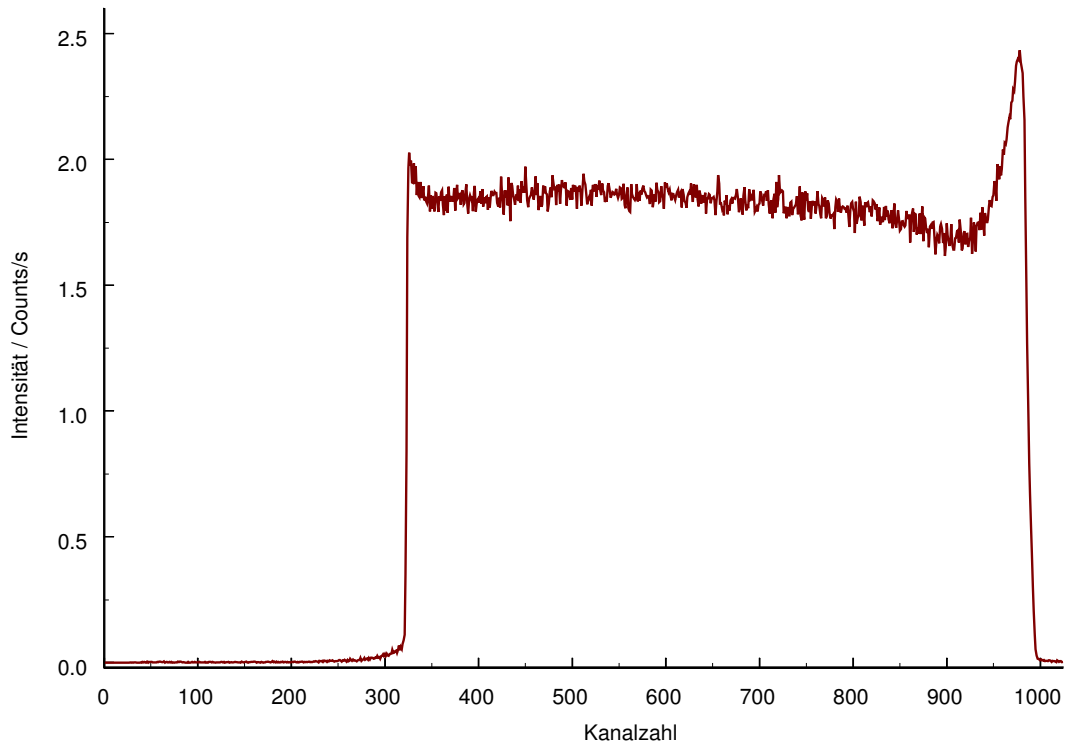


Abbildung 4.3: Fluoreszenz von Eisenfolie

4.3 Test des Auswerteprogramms

Zur Überprüfung der Qualität des in dieser Arbeit entwickelten Auswerteprogramms wurden mit Hilfe von Gleichung (3.23) verschiedene Streukurven von idealen Kugeln mit Radien im Bereich von 1 - 8 nm berechnet. Diese wurden mit Hilfe des Programms `falte` mit einem experimentellen Strahlängen- und Breitenprofil gefaltet. Die resultierende Funktion wurde mit Hilfe des Programms `entfaltung` verarbeitet. In Abbildung 4.5 sind die Ergebnisse für den Fall einer Kugel mit einem Radius von 4 nm doppelt logarithmisch dargestellt. Man erkennt, dass das Programm die Entfaltung bei theoretischen Systemen recht gut beschreibt. Lediglich im Bereich sehr großer Streuvektoren (ab ca. 4 nm^{-1}) kommt es zu geringen Abweichungen. Auch sind die Nulldurchgänge der entfalteten Kurve nicht vollständig reproduzierbar.

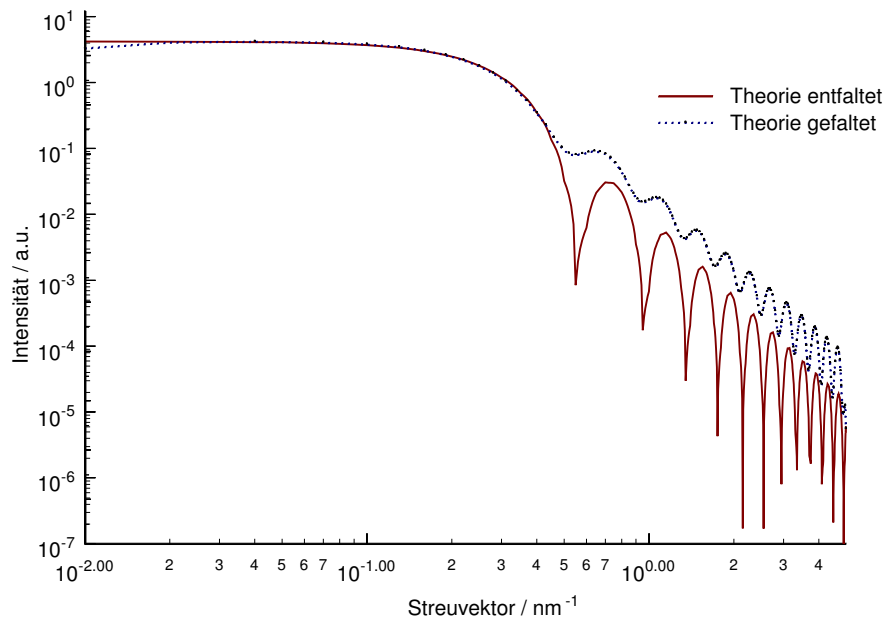


Abbildung 4.4: Vergleich einer idealen und einer mit dem Strahlprofil gefalteten Streukurve eines kugelförmigen Streuers mit einem Radius von 8 nm

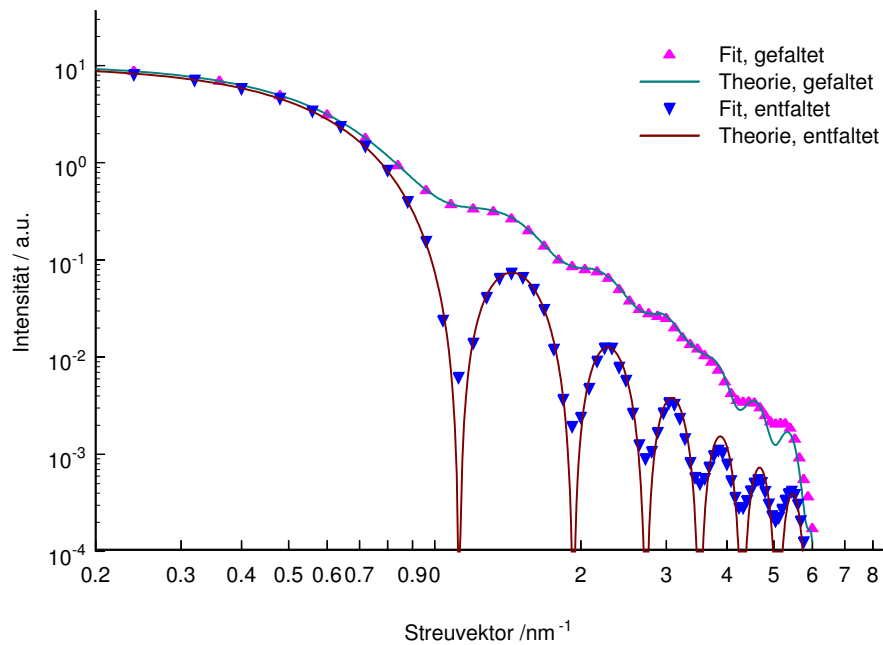


Abbildung 4.5: Vergleich einer idealen Streukurve mit einer mit dem Strahlprofil gefalteten Streukurve eines kugelförmigen Streuers mit einem Radius von 4 nm, Theoriekurven und durch das Programm `entfaltung` ermittelte Fit-Kurven

4.4 Octadecanol-1

NAKAMURA et al. beschreiben in einem Artikel [169], dass zur Kalibrierung von Diffraktometern im Kleinwinkelbereich die Verwendung von Octadecanol-1 (Fa. Aldrich) sehr gut geeignet sei, da bei dieser Verbindung die Reinheit, die chemische Stabilität und die Qualität des Bragg-Reflexes deutlich besser sind als bei den bis dato hauptsächlich auf Kollagen-Basis verwendeten Substanzen. Wie in Abbildung 4.6 zu sehen ist, ist der Reflex zur Bestimmung des Probe-Detektor-Abstandes durchaus geeignet. Octadecanol-1 kristallisiert in einer monoklinen Struktur mit $c = 9,8 \text{ nm}$ und einem Winkel $\beta = 122,5^\circ$. Der 002-Reflex weist damit einen Netzebenenabstand von $d_{002} = 4.12 \text{ nm}$ auf und liefert ein signifikantes Signal bei einem Streuvektor von $h = 1.525 \text{ nm}^{-1}$ mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

Durch die Strahlgeometrie erhält man bei kristallinen Proben keine symmetrischen Reflexe. Diese sind zu kürzeren Streuvektoren hin verbreitert, was sich bei einem ungünstigem Verhältnis von Strahlbreite und Streuvektor des Reflexes über den ganzen Bereich bis zum Wert 0 hinziehen kann. Die Auswertung der Kurven ist jedoch auch ohne die Entfaltung derselben möglich, da die Maxima der Signale von der Strahlgeometrie näherungsweise unbeeinflusst sind.

4.5 Silberstearat

Als weitere Referenzsubstanz wurde Silberstearat $\text{Ag}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3)$ wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben hergestellt und zur Überprüfung der Abstandskalibrierung eingesetzt. Silberstearat besitzt eine Langperiode von 4.868 nm , was einem Streuvektor von 1.29 nm^{-1} für $n=1$ bei $\text{CuK}\alpha_1$ entspricht (s. Abbildung 4.7) [170, 171]. Abbildung 4.7 zeigt den Vergleich der entfalteten und gefalteten Streukurven.

In Tabelle 4.3 sind die Werte für die idealen und gemessenen Langperiodenpeaks von Silberstearat angegeben, ausgehend von der mit Octadecanol-1 kalibrierten Anordnung. Die Übereinstimmung der Daten aus Literatur und Experiment sind sehr gut, was für eine genaue Bestimmung des Abstands Probe-Detektor spricht.

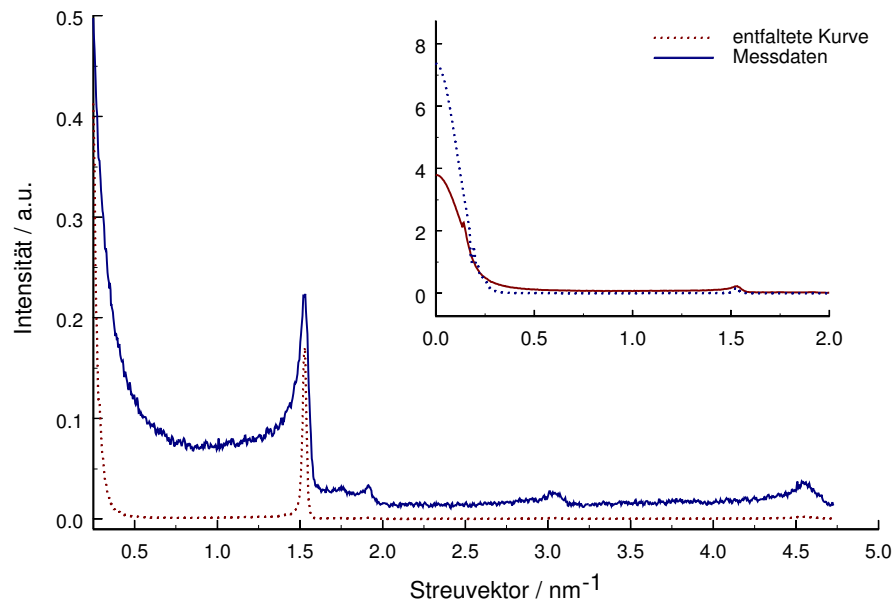


Abbildung 4.6: Kleinwinkelstreucurve von Octadecanol-1; durchgezogene Linie: Messkurve, gepunktete Linie: entfaltete Streukurve; im kleinen Bild ist der Anfangsbereich der Kurven bei kleinen Streuvektoren zu sehen, im großen Bild ist der Ausschnitt mit dem Reflex vergrößert dargestellt

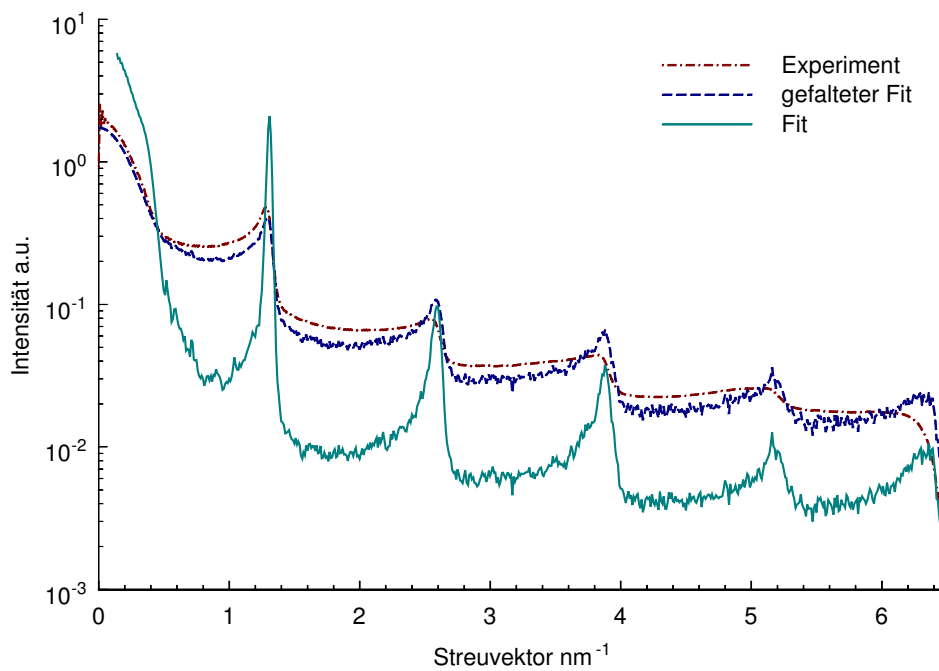


Abbildung 4.7: Kleinwinkelstreucurve von Silberstearat $AgOOC(CH_2)_{16}CH_3$

Tabelle 4.3: Vergleich der Reflexe von Silberstearat

Ordnung des Refle- xes	Streuvektor theoretisch \vec{h}_{theo}	Streuvektor experimentell \vec{h}_{exp}	Differenz $\vec{h}_{exp} - \vec{h}_{theo}$
n = 1	1.29 nm ⁻¹	1.30 nm ⁻¹	0.01 nm ⁻¹
n = 2	2.58 nm ⁻¹	2.60 nm ⁻¹	0.02 nm ⁻¹
n = 3	3.87 nm ⁻¹	3.88 nm ⁻¹	0.01 nm ⁻¹
n = 4	5.16 nm ⁻¹	5.17 nm ⁻¹	0.01 nm ⁻¹

4.5.1 Herstellung von Silberstearat

Ansatz:

150 ml	8.3 mol	H ₂ O
2.5 g	0.045 mol	KOH
0.63 g	0.0037 mol	AgNO ₃
1.05 g	0.0037 mol	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
- 25 g	- 0.04 mol	CH ₃ COOH 10%-ig

Kaliumhydroxyd wurde zu dem auf ca. 60 - 70°C erhitzten Wasser gegeben und gelöst. In die heiße Lösung wurde die Stearinsäure gegeben. Nach Abkühlen der Lösung wurde Essigsäure bis pH 7 zugegeben. Anschließend wurde eine wässrige Lösung von Silbernitrat zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 80°C getrocknet.

4.6 Dioctadecyldimethylammoniumbromid, DODAB

Dioctadecyldimethylammoniumbromid ist ebenfalls teilweise zur Bestimmung der Güte der Auswertung geeignet. Bei erhöhten Temperaturen zeigt DODAB eine lyotrope flüssigkristalline Phase mit einer vom Wassergehalt abhängigen Langperiode von 6 – 18 nm [172]. Bei 60°C erscheinen die Reflexe dieser Langperiode bei Verwendung einer 20% -igen DODAB-Lösung bei circa 17 nm. Kritisch bei der Kalibrierung ist jedoch die starke Feuchtigkeitsempfindlichkeit der flüssigkristallinen Phase. Auffällig ist die geringe, aber dennoch vorhandene Abweichung der entfalteten Messdaten von den Lite-

Tabelle 4.4: Vergleich der Literaturdaten nach [172] mit der Messung an Dioctadecyldimethylammoniumbromid, DODAB

Signal Nr.	Maximum Literatur	Maximum Entfaltung	Differenz
1	0.47 nm ⁻¹	0.42 nm ⁻¹	0.05 nm ⁻¹
2	0.94 nm ⁻¹	0.88 nm ⁻¹	0.06 nm ⁻¹
3	1.41 nm ⁻¹	1.34 nm ⁻¹	0.07 nm ⁻¹

raturdaten, die in Tab. 4.4 zusammengefasst sind. Ob die Ursache in einem Fehler der Entfaltungsroutine zu suchen ist oder ob das untersuchte System nicht exakt identisch mit dem Literatursystem ist, wurde anhand der mit dem gemessenen Strahlprofil gefalteten Literaturkurve untersucht. Der Vorgang der Faltung einer mit Punktfokus ermittelten Messung ist mathematisch sehr viel einfacher durchzuführen. Die Literaturkurve wurde daher mit dem Programm `falte` (s. Anhang A.3) gefaltet. In Abbildung 4.8 ist zu erkennen, dass auch beim Vergleich der gefalteten Kurven deutliche Unterschiede zu erkennen sind.

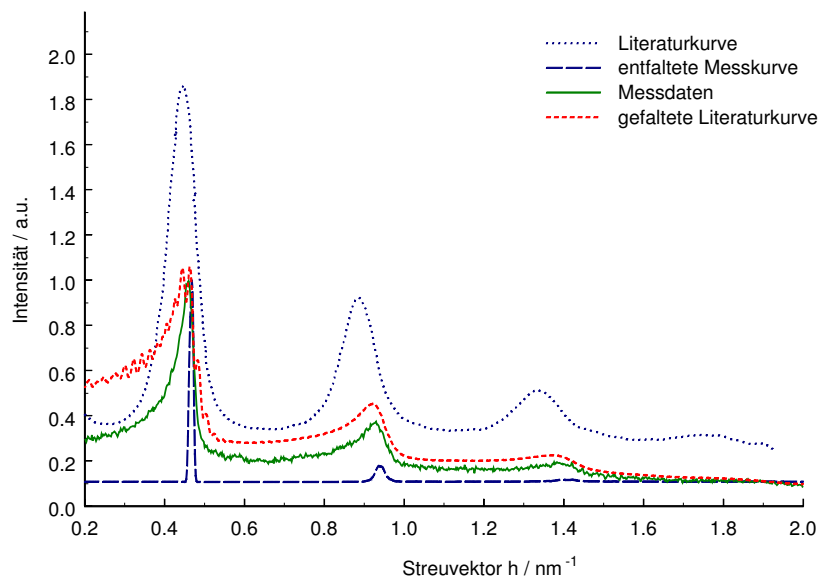


Abbildung 4.8: Kleinwinkelstreucurve von Dioctadecyldimethylammoniumbromid; durchgezogene Linie: Messung bei 60° C; gestrichelte Linie: Referenz nach [172]; gepunktete Linie: gefaltete Literaturkurve, bezogen jeweils auf den Streuvektor \vec{h}

Da der Wassergehalt der Probe und die für die Messung der lamellaren Phase not-

wendige Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Lage der Streumuster haben, ist dieses System nur bedingt für die Kalibrierung einer Kleinwinkelstreuanlage geeignet.

4.7 Messungen an mesoporösen Silicaten

Lange Zeit schon wird versucht, exakt definierte, mesoporöse Silicate herzustellen, die Anwendung beispielsweise als Molekularsieve finden sollen. Dies gelingt seit einiger Zeit für Materialien mit Porengrößen von 2 - 50 nm (sogenannte mesoporöse Materialien) mit Hilfe selbstaggregierender Seifen. Der Bereich von Poren in der Größenordnung von 30 - 50 nm ist jedoch noch immer schwer zugänglich. STUCKY hat zur Synthese von extrem großporigen Silicaten deshalb Blockcopolymere als Microemulsionsbildner eingesetzt. Es wurde gezeigt, dass das Mischungsverhältnis der Komponenten den Porendurchmesser beeinflusst [173–179]. Neben dem Quellmittel TMB (Trimethylbenzol) beeinflussen auch das Blockcopolymer (Pluronic P123[©] oder Pluronic F127[©] *) und die Zugabe von Ammoniumfluorid die Porengröße des resultierenden Silicates, das durch die saure Hydrolyse von TEOS (Tetraethoxysilan) herstellbar ist.

Ansatz:

2.0 g	0.4 mmol	Pluronic P123 [©]
75 ml	120 mmol	1.6 M HCl
2.0 g	17 mmol	1,3,5-Trimethylbenzol (TMB)
4.4 g	21 mmol	Tetraethoxysilan

Die Herstellung der Proben erfolgte analog zu SCHMIDT-WINKEL et al. [179]. Zunächst wurde zu einer Mischung des Pluronic P123 mit Salzsäure das TMB zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf ca. 40°C erhitzt, bevor das Silan in einem Zeitraum von 20 min zugegeben wurde. Nach 20 h rühren bei dieser Temperatur wurde die Probe im Teflon-Autoklaven 24 h bei 120°C bzw. bei 100°C gelagert. Der abfiltrierte Feststoff wurde dieser zwei Tage getrocknet und vor der Messung acht Stunden bei 500°C an Luft calciniert.

Die Streukurve zeigt eine schwache Struktur, welche in den entfalteten Daten deut-

*Bei Pluronic P123[©] und Pluronic F127[©] handelt es sich um Polyethylenoxid-polypropylenoxid-polyethylenoxid-Triblock-Copolymere mit Kettenlängen $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ (F127) und $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (P123) der Firma BASF

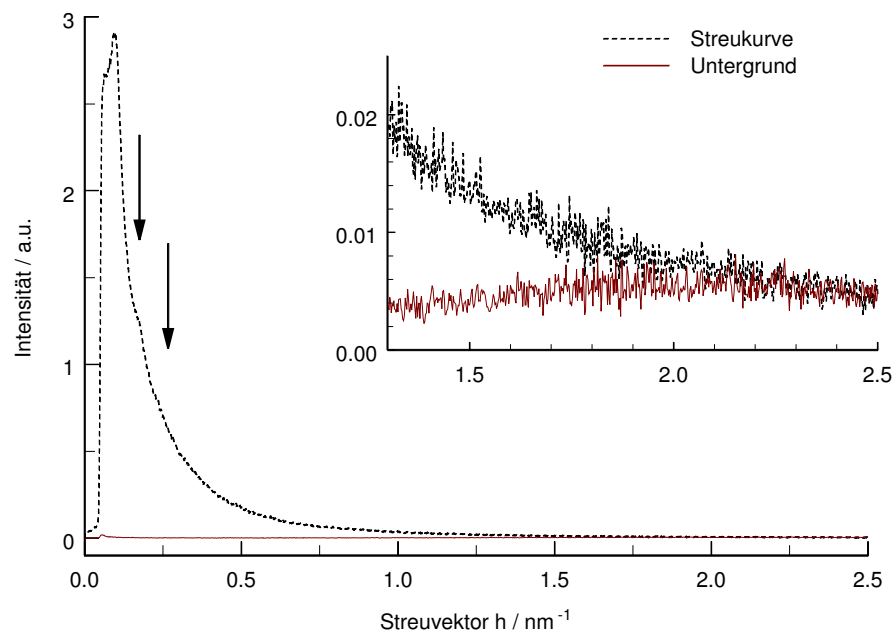


Abbildung 4.9: Streukurve und Hintergrund einer Kapillare eines mesoporösen Silicates; die Pfeile deuten Stellen an, an denen eine schwache Struktur der Streukurve zu erkennen ist.

lich hervortritt. In Bild 4.9 sind die Messkurven und der Streuuntergrund dargestellt, in Abbildung 4.10 ist zusätzlich die entfaltete Streukurve dargestellt. Hier erkennt man deutlich, dass die entfaltete Streukurve die in der experimentell zugänglichen Kurve ermittelten Stufen verstärkt. Durch Anpassung der Streukurve einer idealen Kugel nach Gleichung 3.23, wie in Abbildung 4.11 zu sehen, kann der Partikelradius zu 22.5 nm bestimmt werden. Als entscheidendes Kriterium für die Anpassung wurden die Minima der Streukurve betrachtet, da diese sowohl in der gefalteten als auch in der entfalteten Streukurve ausgeprägt sind. Dieses Ergebnis korreliert allerdings nicht mit dem von SCHMIDT-WINKEL et al. [179] angegebenen Durchmesser von 34.4 nm für diese Partikel. Die bei SCHMIDT-WINKEL et al. in Abbildungen und Tabellen aufgeführten Daten weisen aber gewisse Diskrepanzen auf. So wird von der Anpassung einer Messkurve mit einer idealen Streukurve kugelförmiger Partikel mit einem Radius von ca. 20 nm auf einen Trägheitsradius von 33,6 nm in der zugehörigen Tabelle geschlossen.

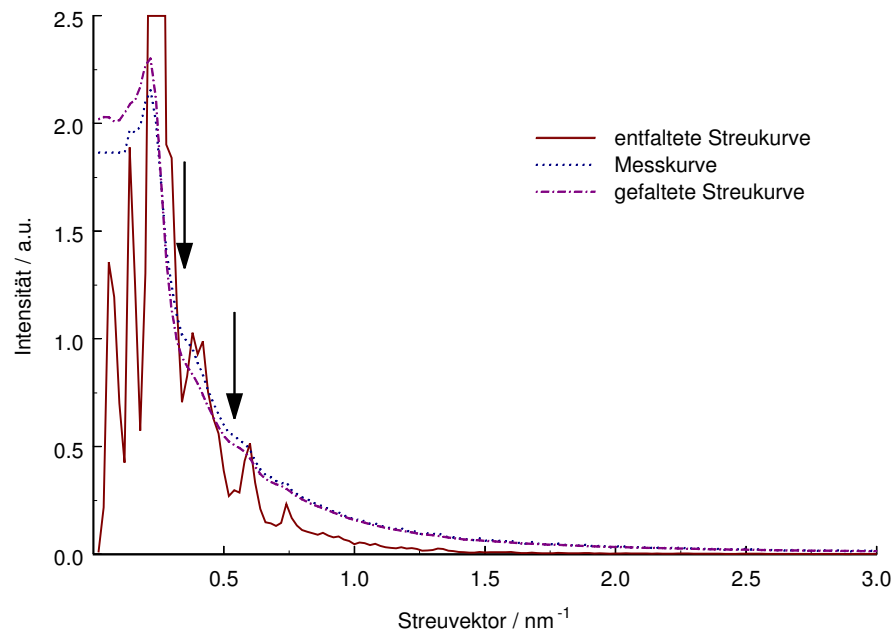


Abbildung 4.10: Streukurve eines mesoporösen Silicates, sowie angenäherte gefaltete und entfaltete Streukurve. Zur Verdeutlichung der Struktur in der Messkurve sind Pfeile eingezeichnet.

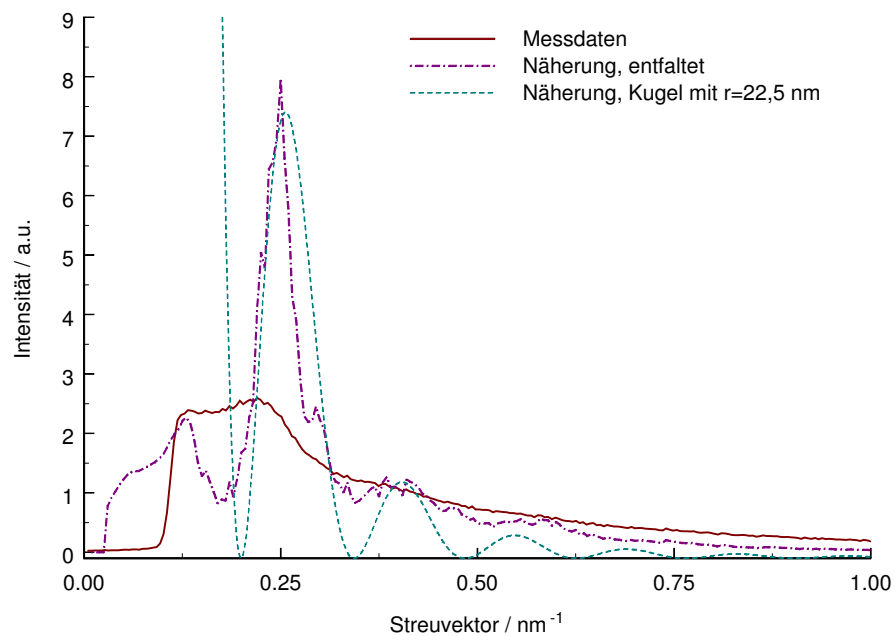
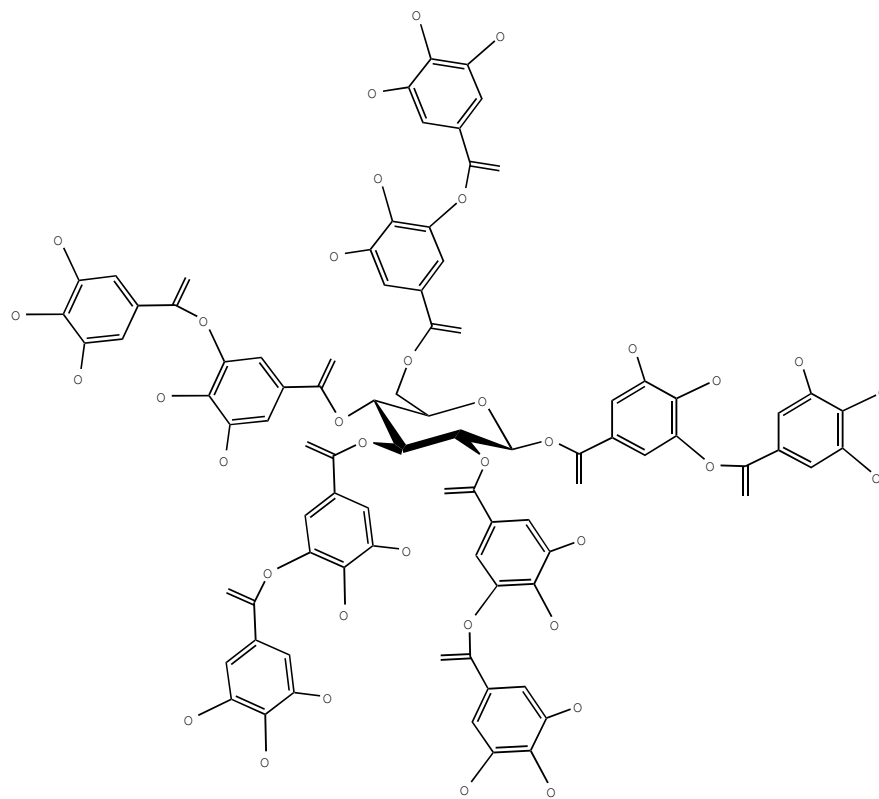


Abbildung 4.11: Streukurve eines mesoporösen Silicates, der entfalteten Streukurve und der Streukurve einer idealen Kugel mit $r = 22,5 \text{ nm}$

Abbildung 4.12: Struktur eines Tannins, $C_{76}H_{52}O_{46}$

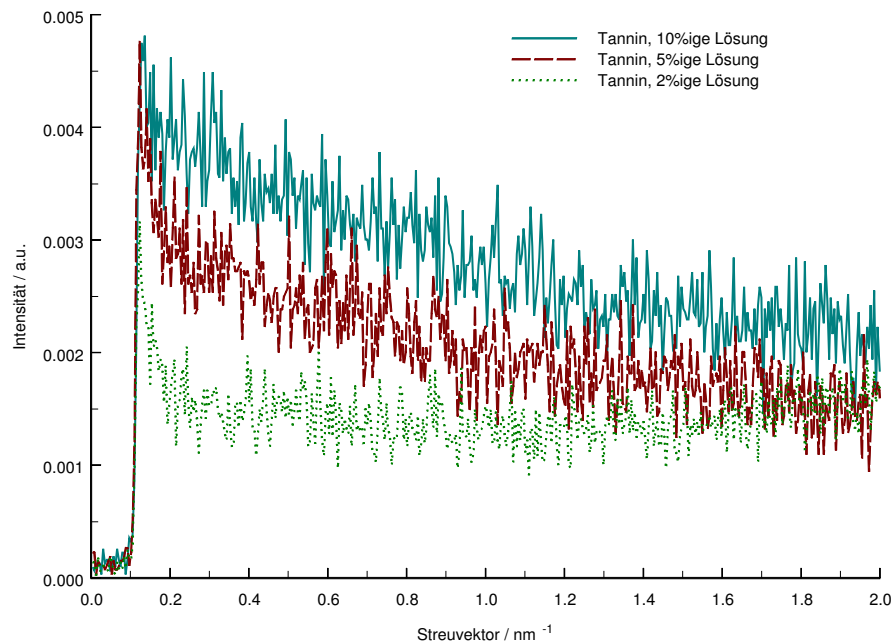


Abbildung 4.13: Streukurven von Tannin-Lösungen in unterschiedlichen Konzentrationen; 10%, 5% und 2%-ig

4.8 Gerbsäure, Tannin

Als Tannine werden mit Phenolcarbonsäuren veresterte Zucker und Alkohole bezeichnet, die in Holz, Blättern und Rinde zahlreicher Pflanzen vorkommen. Eine wichtige Verbindung ist eine mit fünf Molekülen Digallussäure veresterte Glucose (s. Abbildung 4.12). Durch die Größe der Tannin-Moleküle sollte ihre wässrige Lösung einen nachweisbaren Streubeitrag im Kleinwinkelbereich aufweisen. Daher wurden Lösungen in Konzentrationen von 1% bis 10% hergestellt und gemessen. Durch das große Molekulargewicht ergeben sich Konzentrationen von 6 - 60 mmol/l. Wie in Abbildung 4.13 zu sehen ist, nimmt mit zunehmender Konzentration die Streuung im Kleinwinkelbereich zu. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Untergrundstreuung sowie der Streukurve bei einer Konzentration von 1% verzichtet. Letztere ist im Prinzip deckungsgleich mit der Streukurve der 2%-igen Lösung. Bei allen gemessenen Streukurven wurde jedoch auf eine Auswertung verzichtet, da auf Grund der geringen Elektronendichtedifferenz von Lösungsmittel und Gerbsäure die Streukurven sehr stark verrauscht sind.

4.9 Kollagene

In einer Vielzahl von Publikationen werden Proteine als Referenzen für Röntgenkleinwinkelstreuexperimente verwendet (s. Kap 3.2.6). Zu den zwei am häufigsten untersuchten Systeme gehören Kollagene aus den Schwänzen von Ratten sowie das Rinderserum Albumin, BSA (Bovine Serum Albumin). Es wurde daher versucht, mit diesen Substanzen ebenfalls die Qualität der Kalibrierung des Messgerätes zu prüfen. Die erhaltenen Spektren zeigten jedoch keine signifikanten Strukturen, so dass davon ausgegangen werden muss, dass eine nicht ausreichende Intensität zur Messung zur Verfügung stand. In der Literatur beschriebene biologische Systeme wurden daher meist mit brillanteren Photonenquellen, wie Synchrotronstrahlung (z.B. [180]) oder rotierenden Anoden (z.B. [181]) untersucht.

4.10 Streuung an kolloiden Zirconiumdioxid-Proben

Die allgemeine Vorgehensweise bei der Synthese der ZrO_2 -Proben ist in den Arbeiten von GRÜB [7] sowie CLAUSS et al. [8] beschrieben. Zunächst wird eine definierte Menge Wasser vorgelegt, zu der mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten eine Lösung von Zirkon-n-propylat in n-Propanol (Fa. Alfa) zuge tropft wird. Um eine Hydrolyse des Alkoholats bei der Zugabe an der Spitze des Tropftrichters und damit einer Art Stalaktitenbildung zu verhindern, wird seitlich mit geringem Volumenstrom trockener Stickstoff eingeblasen, der durch einen weiteren seitlichen Ablass im Rundkolben ausströmt. Nach Abschluss der Zugabe wird unterschiedlich lange gerührt, ehe Säure zugegeben und das System mehrere Stunden oder Tage erhitzt wird. Die hier gemessenen Proben werden nach folgendem Standard-Ansatz hergestellt:

<u>Ansatz:</u>		
100 ml	5,55 mol	Wasser
16,4 g	0,035 mol	Zirconium-n-propylat in n-Propanol (70%)
4 ml	0,05 mol	Salzsäure (12,5 M)

Tabelle 4.5: Ausgewählte Reflexe der verschiedenen Zirconiumoxid-Modifikationen, fett gedruckt sind jeweils die intensivsten Reflexe

Reflex			Modifikation			Messung
			monoklin P21/c	tetragonal P42/nmc	kubisch Fm3m	
h	k	l				
1	1	0	24,46		24,38	
-1	1	0	28,20			29,5
0	0	2	34,18	33,72		
0	2	0	34,42			34,3
2	0	0	35,32	34,99	34,74	
0	2	2	49,29			49,0
2	2	0	50,14	50,33	49,95	
2	0	2	54,13	49,39		(52,7)
0	1	3	55,42			
3	1	0	56,34			58,3
2	2	2		61,95	62,28	

4.10.1 Charakterisierung des Niederschlags

Zirconium-n-propylat wurde nach dem Standard-Ansatz hydrolysiert und ohne Zugabe der Säure für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Mit Hilfe der differentiellen Thermogravimetrie und der Röntgenbeugung wurde die Struktur des Niederschlags und seine Umwandlung, die bei einer Temperatur von 380°C stattfand, verfolgt. Der zunächst amorphe Niederschlag zeigt, wie in Abbildung 4.14 zu sehen ist eine Kristallisation ab einer Temperatur von ca. 380°C. Vergleicht man die erhaltenen Reflexe mit den aus der Literatur bekannten Daten, so lässt sich mit geringen Abstrichen an die Genauigkeit eine Zuordnung der Reflexe zum monoklinen Zirconiumdioxid machen (s. Tabelle 4.5).

Die Korrelationsfunktion $G(r)$, die aus den Röntgendaten durch Fourier-Transformation zugänglich ist (s. Kapitel 3.8), zeigt Atomabstände im amorphen und kristallinen ZrO_2 , die weitgehend denen im monoklinen Baddeleyit entsprechen (s. Abbildung 4.15).

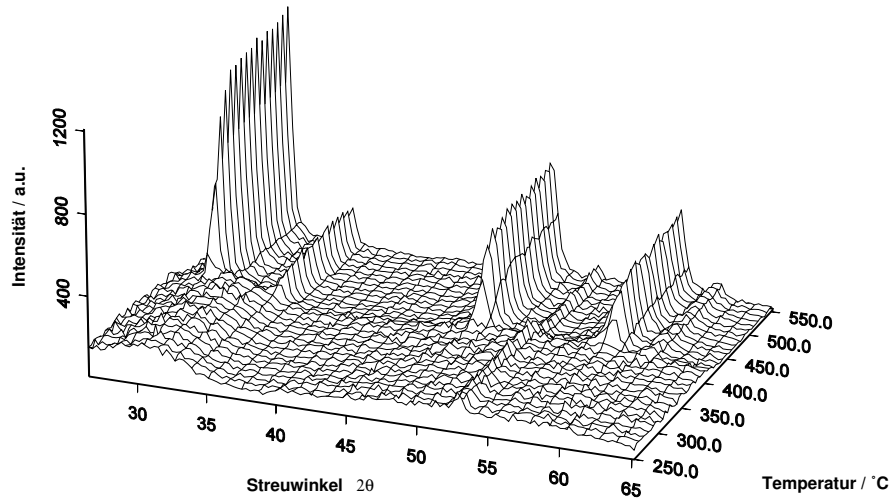


Abbildung 4.14: Diffraktogramme der Kristallisation von ZrO₂ gemessen mit einer Heizrate von 5 K/min.

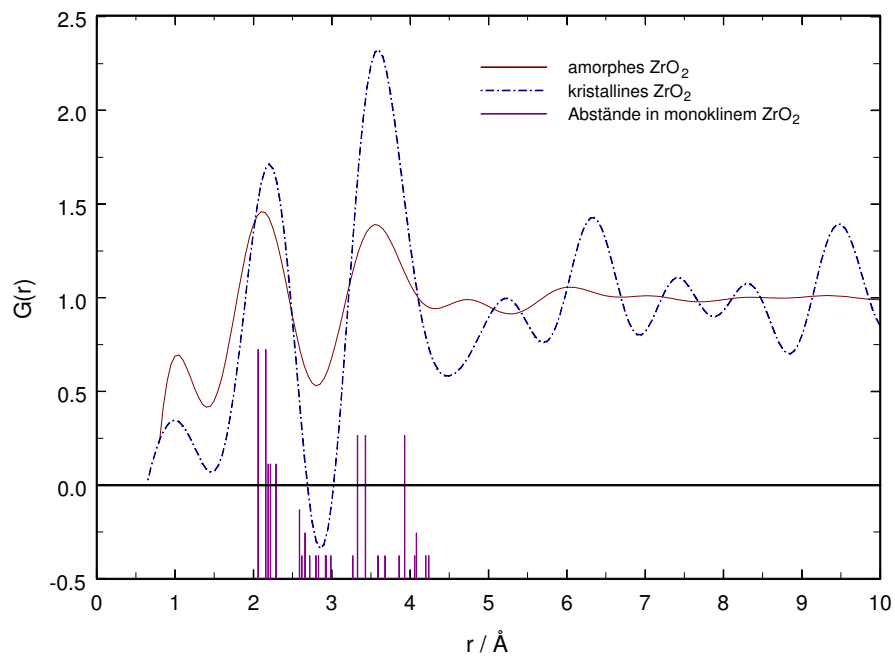


Abbildung 4.15: Korrelationsfunktion von ZrO₂ aus Röntgendaten

4.10.2 Hydrolysezeit

Die Trübung der Lösung und damit die Partikelgröße in der Dispersion wird, wie in Vorversuchen festgestellt, wesentlich von der Zeit zwischen dem Beenden der Alkoholatzugabe und dem Beginn der Säurezugabe beeinflusst. Daher wurden Röntgenkleinwinkelstreu曲ven von zwei Proben aufgenommen, die entsprechend dem Standard-Ansatz hergestellt wurden, allerdings wurde Probe 1 sofort nach Zugabe des Alkoholats mit 16 ml Salzsäure versetzt und erwärmt. Der zweite Ansatz wurde über einen Zeitraum von 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ebenfalls Salzsäure zugegeben und auf 90°C erwärmt. Bereits der erste optische Eindruck der beiden Sole zeigte, dass die länger gealterte Suspension deutlich trüber war. Beide gemessenen Kleinwinkelstreu曲ven wurden mit Hilfe des Programmes `flood` ausgewertet. Unter der Annahme, dass kugelförmige Streuer vorliegen, errechnete das Computerprogramm die in Abbildung 4.16 dargestellten Partikelgrößenverteilungen.

Die Hauptmaxima der erhaltenen Partikelgrößenverteilungen liegen im Bereich von 0,5 bis 1 nm. Im Gegensatz zur klaren Probe zeigt die trübe Probe aber außerdem signifikante Beiträge bei Partikelgrößen im Bereich von 5 bis 25 nm. Die Eintrübung der Lösung rührt also weniger von der Hauptanzahl der Partikel, sondern von einem kleinen Anteil Partikel mit deutlich größerem Durchmesser. Ergänzende Versuche mit Hilfe der Lichtstreuung noch größere Partikel nachzuweisen scheiterte an der starken Trübung der Proben.

Die entfaltete Streukurve der trüben Probe wies bei doppelt logarithmischer Auftragung eine Steigung, also eine fraktale Dimension von 2,9 (Massenfraktal) auf, während die klare Probe keine solche Auswertung bei hohen Streuvektoren zuließ.

Die an den Lösungen von U. REINÖHL [182] durchgeführten EXAFS-Untersuchungen zeigten ein vergleichbares Bild. Während im eher klaren Sol eine geringe Zr-Zr-Koordinationszahl gefunden wurde, ist die Koordinationszahl beim trüben Sol deutlich höher (s. Tabelle 4.6).

4.10.3 HCl - HBr

Zur Prüfung des Säureanioneinflusses wurde analog der in Kapitel 4.10 durchgeführten Versuche Bromwasserstoff-Lösung anstelle von Salzsäure zugegeben. Auch hierbei ließen sich durch unterschiedliche Hydrolysezeiten klare und trübe Sole erhalten. Die

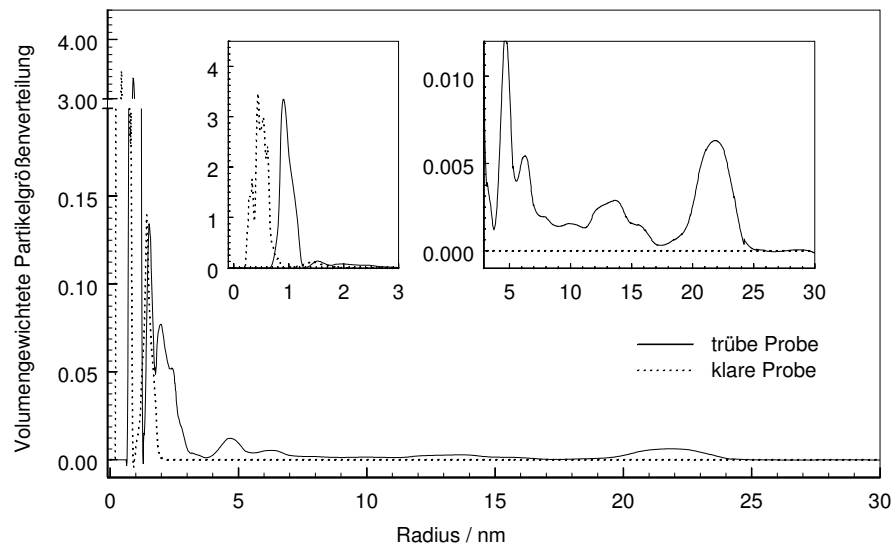


Abbildung 4.16: Auswertung der Kleinwinkelstreuukurven mit flood des mit HCl pep-tisierten ZrO_2 -Sol

Tabelle 4.6: Auswertungen von EXAFS-Messungen an unterschiedlich trüben Solen

klares Sol			
	Abstand	Koord.zahl	DW-Faktor [†]
Zr-O	0,213 nm	4	0,055
Zr-O	0,227 nm	4	0,074
Zr-Zr	0,348 nm	0,2	0,089
Zr-O	0,358 nm	3	0,063

trübes Sol			
	Abstand	Koord.zahl	DW-Faktor [†]
Zr-O	0,212 nm	4	0,055
Zr-O	0,226 nm	4	0,067
Zr-Zr	0,344 nm	1	0,063
Zr-O	0,360 nm	5	0,092

[†]DW-Faktor: Debye-Waller-Faktor

Tabelle 4.7: Partikelradien aus SAXS-Messungen von mit unterschiedlichen Säuren peptisierten Zirconiumoxid-Solen

	mit HCl peptisiert		mit HBr peptisiert	
	klares Sol	trübes Sol	klares Sol	trübes Sol
Trägheitsradius aus Guinier-Plot	0,91	3,48	1,48	2,16
Maximum der Radienverteilung aus <code>flood</code>	0,65	1,60	0,45	0,50
Radienbereiche aus <code>flood</code>	0,40 - 1,85	0,40 - 13,8	0,25 - 3,20	0,25 - 9,10

Alle angegebenen Radien in nm

mit Hilfe des Programms `flood` durchgeführten Analysen zeigten jedoch vergleichbare Ergebnisse, unabhängig vom Säureanion. Während bei den klaren Solen Partikel mit Radien im Bereich bis ca. 3 nm vorliegen, existieren bei trüben Solen deutlich größere Partikel bis ca. 10 nm (s. Tabelle 4.7).

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die bei der Herstellung von ZrO_2 -Keramikfasern nach dem Sol-Gel-Verfahren in einem Zwischenschritt auftretenden Partikel-Sole beeinflussen die Eigenschaften der abschließend erhaltenen Fasern. Zur Charakterisierung dieser Zwischenprodukte eignet sich besonders die Röntgenkleinwinkelstreuung.

Der Aufbau der neuen Röntgenkleinwinkelstreuanlage am Institut umfasste die Justierung und Kalibrierung des Kollimationssystems des Röntgenstrahls und des ortsempfindlichen Detektors. Dabei wurden zur Kalibrierung der Geometrie der Anlage die Referenzsubstanzen Silberstearat und Octadecanol-1 eingesetzt. Diese kristallinen Substanzen zeigen im Kleinwinkelbereich Reflexe (Silberstearat bei Streuvektoren im Bereich von $1,29 \text{ nm}^{-1}$ bis $5,16 \text{ nm}^{-1}$, Octadecanol-1 bei $1,525 \text{ nm}^{-1}$), die unter anderem zur Abstandskalibrierung besonders gut geeignet sind.

Zur Überprüfung der Anlage wurden verschiedene weitere literaturbekannte Proben vermessen. Durch die eingeschränkte Intensität der Kupferröhre und die nach KRATKY benannte, besondere Anordnung des Blendensystems eignen sich nicht alle Proben gleich gut. So sind Lösungen organischer Verbindungen wie Kollagene oder Tannine auf Grund des geringen Streukontrastes zwischen Molekül und Lösungsmittel nur eingeschränkt untersuchbar. Besonders gut geeignet sind dagegen die erwähnten kristallinen Substanzen sowie Flüssigkristalle wie DODAB (Dioctadecyldimethylammoniumbromid) mit einer temperatur- und konzentrationsabhängigen Langperiode von 6 - 18 nm. Ebenfalls geeignet sind mesoporöse Silicate, deren Herstellung und anschließende Untersuchung mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden. Um die Messdaten zu analysieren, wurden mehrere frei erhältliche

Programme geprüft. Die Auswahl umfasste vier, auf unterschiedlichen Ansätzen beruhende und in vielen Publikationen zur Auswertung herangezogene Programme von SVERGUN, SINGH, GERBER und KRAUTHÄUSER. Die Vor- und Nachteile der teilweise nur unzureichend kommentierten Programme wurden untersucht. Lediglich das Programm `flood` von KRAUTHÄUSER erwies sich als ausreichend gut dokumentiert und für die vorliegenden Probleme teilweise einsetzbar. Auf Grund des Mangels an geeigneter Software wurde deshalb ein Programm entwickelt, welches die Entfaltung der Messkurven mit den experimentell zugänglichen Kurven für die Strahllänge und -breite gestattet. Die entscheidenden Programmroutinen wurden mit den Resultaten des Programms `flood` verglichen, die Ergebnisse zeigten eine sehr hohe Übereinstimmung. Weiterhin wurden neben der Auswertung der experimentellen Daten auch theoretische Kurven für ideale, kugelförmige Streuer mit unterschiedlichen Durchmessern berechnet, mit den Strahlprofilen gefaltet und anschließend mit dem Programm erfolgreich entfaltet.

Die zur Herstellung von Spinnlösungen notwendigen Partikel-Sole aus mit Salzsäure peptisierten Zirconiumdioxid-Partikel konnten mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung und weiteren Methoden untersucht werden. Die zunächst bei der Hydrolyse von Zirconium-n-propylat entstehenden Partikel sind amorph und können durch Erwärmen auf Temperaturen von über 380°C in die monokline Phase überführt werden. Werden die Partikel unmittelbar nach der Hydrolyse mit Salzsäure versetzt, entstehen klare Partikel-Sole, für die aus Kleinwinkelstreudaten Partikelgrößen von unter 2 nm ermittelt wurden. Werden die Partikel im Alkohol/Wasser-Medium für mehrere Stunden gerührt, so bleibt zwar der Anteil der kleinen Partikel sehr hoch, es entstehen aber zunehmend größere Partikel im Bereich bis 25 nm, die zu einer Eintrübung der Probe führen.

Kapitel 6

Summary

The production of modern ceramic materials used for different applications led in the recent years to more specific, dedicated manufacturing processes. Current methods differ in many ways from the more simple sintering processes used in the past. As starting materials in the modern sol-gel-process e.g. metal alcoxides are used, which are then converted to the oxides in a hydrolysis step under defined conditions with control of pH-value, temperature and mixing ratio of the different components. This method is also commonly used for manufacturing ceramic fibres. The intermediate products in the aqueous solution have a strong effect on the final mechanical properties of the fibres. So the characterization of these intermediates is of great interest, especially finding out the parameters that influence the structure and the properties of the resulting ceramic fibres.

One method applicable for the characterization of these zirconia particles in an aqueous solution is small angle X-ray scattering (SAXS). The first part of this thesis deals with the set-up of the SAXS equipment of the KRATKY-type, as well as the adjustment and calibration of the collimating system (see figure 6.1) and the position sensitive detector.

In standard measurements the length of the beam is approx. 2 cm, while the width is reduced to less than 1 mm. So it can be easily understood, that the smearing or convolution of the scattering curve is mainly caused by the length of the beam $P(t)$, but influenced also in a minor way by the width $Q(x)$ and the wavelength distribution $W(\lambda)$ of the beam (see figure 6.2). These influences can be treated mathematically as

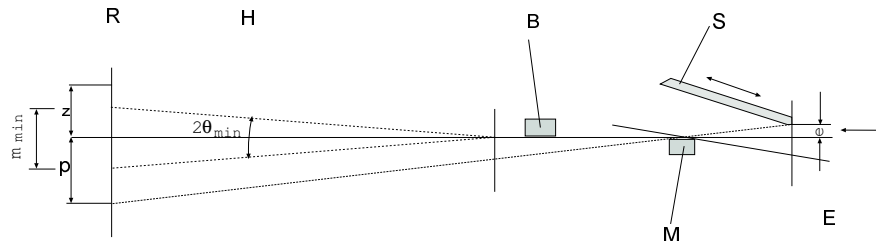


Figure 6.1: Collimating system according to KRATKY; X-rays enter on the right side and are collimated via the entrance slit E, the movable slits S and M as well as the bridge B to the plane of registration R.

described in equation 6.1

$$\tilde{I}(h) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} Q(x)P(t)W(\lambda)I_0\left(\frac{\sqrt{(h-x)^2 + t^2}}{\lambda}\right) dx dt d\lambda \quad (6.1)$$

Here $\tilde{I}(h)$ is the smeared intensity, while I_0 is the scattering intensity of an ideal point-like beam. In good approximation one can assume, that the effects can be handled independently of each other and the influence of the not monochromatic wavelength of the beam can be considered as neglectable.

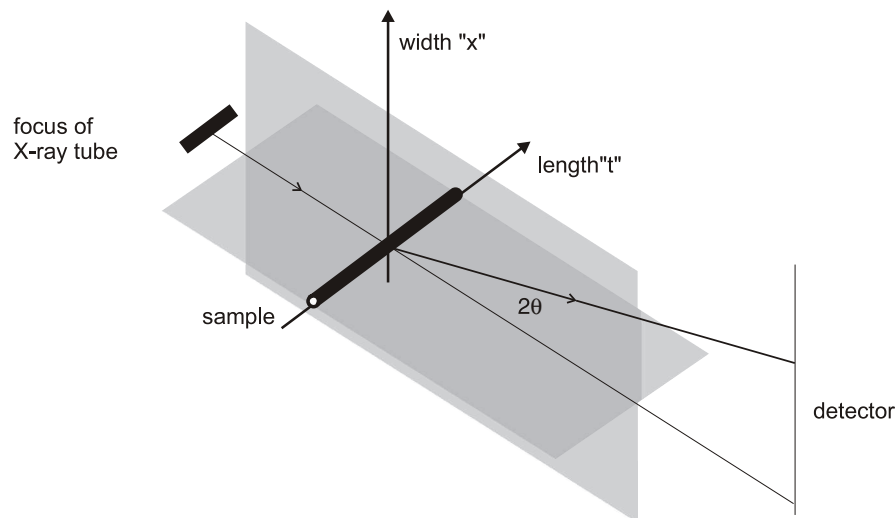


Figure 6.2: Schematic drawing of the Kratky-geometrie and definition of the terms width and length of the X-ray beam

As reference substances for calibration, crystals of organic salts (silver stearate, see figure 6.3) or long chain alcohols (octadecanol-1) were used. Both periodic calibrants

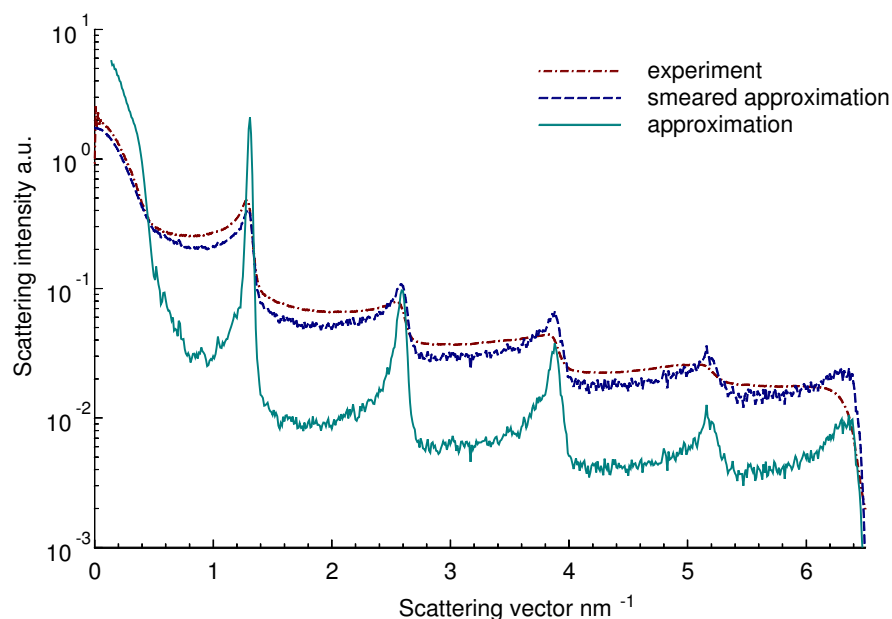


Figure 6.3: SAXS diffraction patterns of silver stearat $AgOOC(CH_2)_{16}CH_3$

show their main reflexes in the small-angle area around $1,29 \text{ nm}^{-1}$ to $5,1 \text{ nm}^{-1}$. Due to the limited intensity of the copper X-ray tube and the collimation system not all substances are suitable for measuring. Especially solutions of organic molecules (e.g. collagene, tannine, ...) in water or alcohol are difficult to analyse. The contrast, i.e. the difference of the average electronic density of the components, of these mixtures is rather small, leading to noisy diffraction patterns or very long measurement times. More useful substances are e.g. liquid crystals like DODAB (dioctadecyldimethylammoniumbromide) or porous silicates. The first mentioned samples show temperature and concentration dependent long spacings in the range of 6 to 18 nm. So these conditions have to be known exactly and held constant while measuring the system. The later samples are more robust to the measuring conditions though these materials are more difficult in their preparation. The pore size of these zeolits depends on the reaction conditions (concentration of the components, pH-value, ...). The dried substances are stable and can be used e.g. for comparing different SAXS instruments. All samples were measured in sealed glass capillaries of 1 mm diameter because of the evacuated chamber.

To evaluate the measurements and to calculate the so-called unsmeared, ideal scattering curve different free computer programmes were available. In this work four differ-

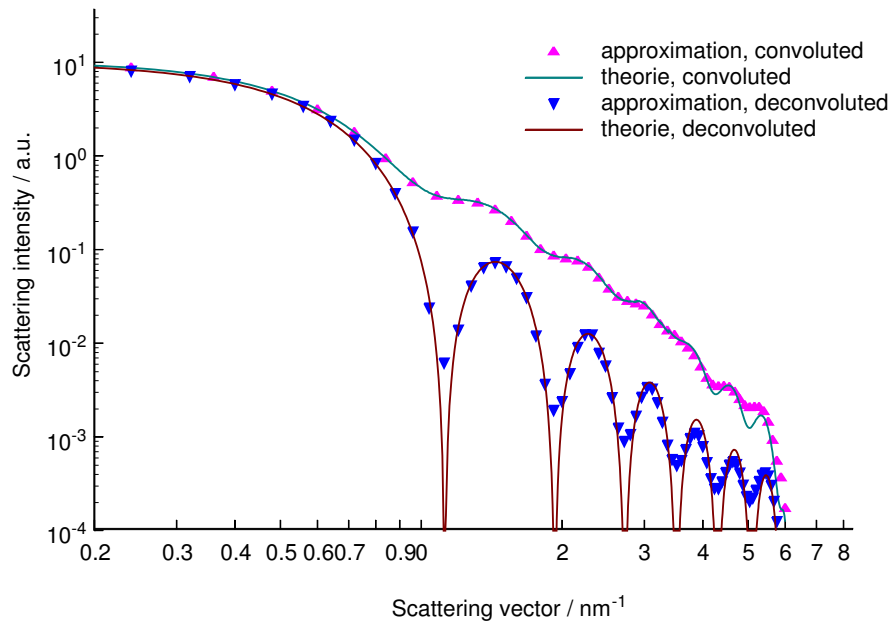


Figure 6.4: Testing of the programm *entfaltung*: comparison of an ideal scattering curve, convoluted with the beam profile for a spherical scattering system with a radius of 4 nm

ent programmes which were based on different mathematical theories and routines have been tested and compared. The programmes of SINGH, SVERGUN and GERBER were either not well described or not applicable for the problems in the present case. Only the programm *flood* of KRAUTHÄUSER, which is well described, available as source code, and as compiled programm for different computer systems, was useful for discussing and interpreting the measured X-ray diffraction patterns. However none of the above mentioned programmes was appropriate for a complete data evaluation of the measured curves. Therefore a new computer programm was developed, that mainly deals with the deconvolution process of the measured scattering intensities.

A short description of the programm is given in figure 6.5. To evaluate the correctness of the calculations within the programm, it was compared with the results obtained with *flood*. On the other hand the programm was tested with theoretical scattering curves, that were calculated from ideal, spherical particles (s. figure 6.4) and smeared with the experimental beam profile. Additionally it was tested with in the literature well characterized systems like the mentioned liquid crystals of DODAB and the porous silicates.

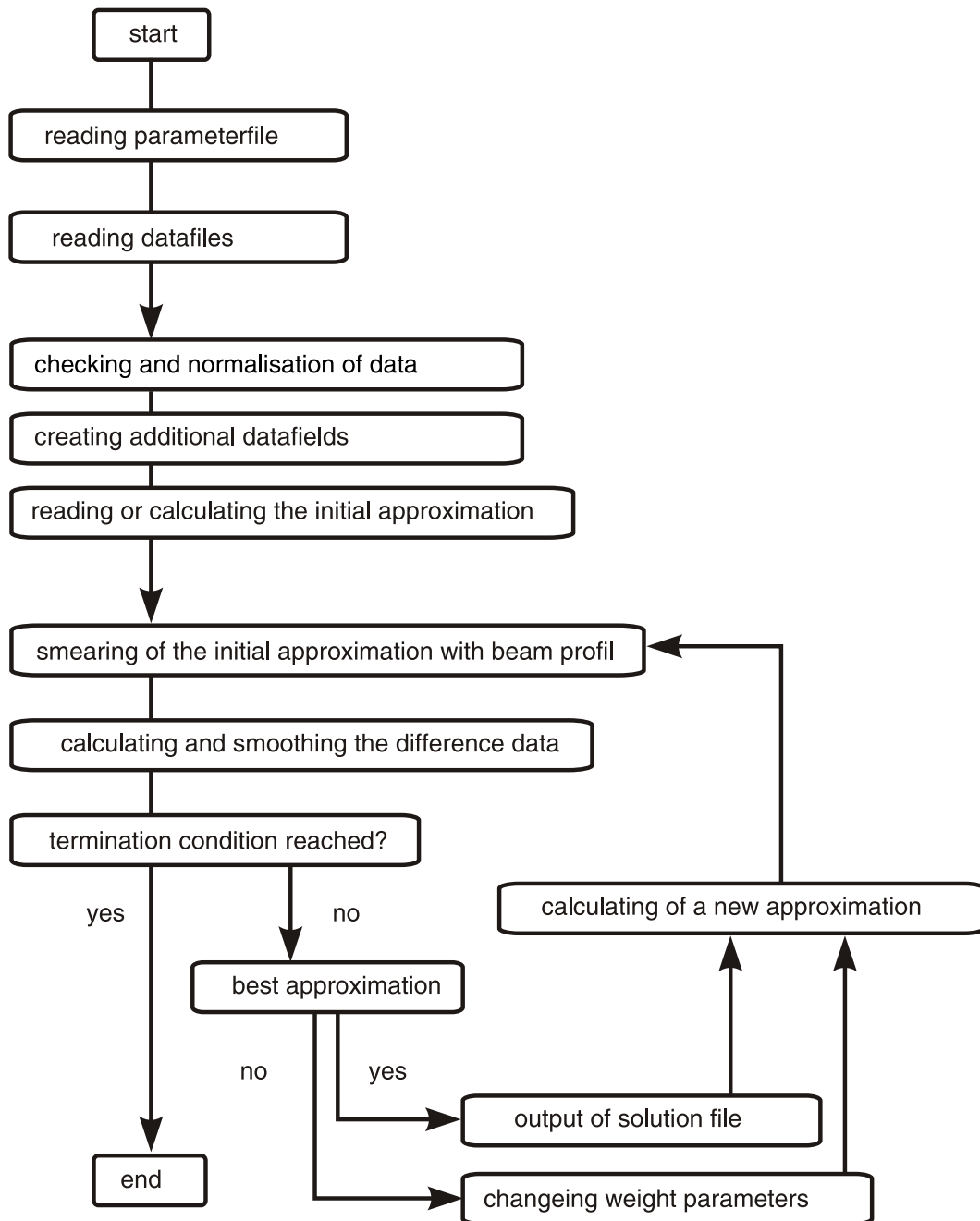


Figure 6.5: Flow chart of computer programm

Finally several samples of ZrO_2 sols were prepared under various conditions and characterized with small-angle X-ray scattering. Additional wide-angle X-ray diffraction and thermoanalytical measurements were used to characterize the intermediate particles. The analysis of EXAFS measurements on the samples gave further information. In summary the first particles produced in this sol-gel-process, starting with the hydrolysis of zirconia n-propylate gave amorphous zirconia particles which then transform to monoclinic crystals at 380°C . The amorphous particles can be stabilised by adding hydrochloric acid. Aging the unstabilised zirconia particles in the water/alcohol mixture leads to larger particles with sizes up to 25 nm which can be seen in the small angle X-ray scattering data. The same effect can be interpreted from EXAFS measurements where the coordination number of the basic units is higher in muddy samples compared to the clear samples.

Anhang A

Auswerteprogramme

Die Auswerteprogramme wurden in Fortran 77 unter UNIX/Solaris^{©*} bzw. Linux (g77) sowie unter Fortran 95/90 (Compaq Visual Fortran 6.1^{©†}) unter Windows NT 4.0^{©‡} erstellt und getestet. Für einige Algorithmen und Subroutinen wurden Ansätze, Programmteile und Ideen von R. MERKLE, K. GOLLER und M. ZELLER verwendet, die in verschiedenen Fortran 77-Programmen der Arbeitsgruppe Bertagnolli vorhanden waren. Weiterhin dienten verschiedene Standardwerke [183, 184] als Grundlage für die Entwicklung dieser Programme.

A.1 Das Programm sv_berechnung

Das Programm `sv_berechnung` berechnet die Streukurve, ausgehend von den einspaltigen Datenfiles, die der Detektor ausgibt. Zur korrekten Auswertung müssen die Dateien mit den Endungen `.inf` und `.p00` vorhanden sein. Nach dem Start des Programms muss der Dateiname (ohne Erweiterung) eingegeben werden. Anschließend muss der Name des Untergrundfiles eingegeben werden (Streuung des Probenhalters, Lösungsmittels oder der Blenden). Zusätzlich können Korrekturdatensätze für die Detektorempfindlichkeit eingegeben werden. Diese sollten zweispaltig sein und für jeden Detektorpunkt die Werte `x1` und `x2` enthalten, so dass die Zahl der im Detektor registrierten Ereignisse mit Hilfe der folgenden Gleichung A.1 korrigiert wird.

*Solaris ist ein eingetragenes Warenzeichen der Fa. SUN microsystems GmbH

†Compaq Visual Fortran 6.1 ist ein eingetragenes Warenzeichen der Fa. Digital Equipment Corporation

‡Windows NT 4.0 ist ein eingetragenes Warenzeichen der Fa. Microsoft

$$\mathbf{counts}(i) = \mathbf{counts}(i) \cdot \mathbf{x1}(i) + \mathbf{x2}(i) \quad (\text{A.1})$$

Anschließend muss die Transmission T der Probe eingegeben werden. Für die Transmission sind Werte zwischen 1.0 – 0.0 erlaubt, auch wenn z.B. 0.0 nicht sinnvoll ist. Die Wellenlänge der Röntgenröhre ist standardmäßig auf 0.1540562 nm gesetzt. Sollten Wellenlängen anderer Röntgenröhren benötigt werden, müssen in den Subroutinen `roet` und `roehre` die entsprechenden Ergänzungen durchgeführt werden. Weiterhin ist die Eingabe des Nullkanals notwendig. Da der Detektor ohne Probleme gegen das Kollimationssystem bewegt werden kann, ist die Kenntnis der Lage des Primärstrahls nach jeder Änderung der Detektorposition neu zu bestimmen. Abschließend können noch verschiedene Parameter zur Ausgabe der Daten in eine Datei angegeben werden, wie der Bereich der ausgegeben werden soll, und ob noch zusätzliche Dateien erstellt werden sollen. Das Programm liefert zwei Dateien mit den Endung `.ab1` und `.sv`. Die erste Datei enthält das Ablauf-Protokoll, in dem Informationen wie Wellenlänge, Position des Nullstrahls, Transmission und Messzeit gespeichert sind. Die Datei mit der Erweiterung `.sv` enthält die auf die Messzeit und Primärstrahlenergie normierten und auf den Untergrund korrigierten Daten. In der ersten Spalte sind die Streuvektoren in nm^{-1} angegeben, in der zweiten Spalte die normierten Intensitäten.

A.1.1 Beispieldateien

Eingabedateien (erstellt bei der Messung):

Dateiname.inf

07-22-1999 16:22:13

Resolution [channels]:

Energy: 2048

Position: 2048

Energy Window :

Lower Limit: 435

Upper Limit: 1558

Stop Condition: 36000 s Realtime

MEASUREMENT STOPPED BY USER !

Realtime: 138,0 s

Lifetime: 138,0 s

Energy Counts: 62

Position Counts: 45

Comment :

40 kV, 30 mA, 14 Durchgaenge

Dateiname.p00

-1

0

0

0

0

0

...

Dateiname.e00

-1

0

0

0

0

0

...

Die Ausgabedateien:

Dateiname.sv

#s

0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.2000000E-01	0.0000000E+00
0.4000000E-01	0.0000000E+00
0.6000000E-01	0.0000000E+00
0.8000000E-01	0.0000000E+00
0.1000000E+00	0.0000000E+00
0.1200000E+00	0.0000000E+00
0.1400000E+00	0.0000000E+00

...

Dateiname.abl

version 2n fuer sun, Linux, NT,19.05.00
messdatum: 07-22-1999 16:22:13
wellenlaenge rohere: (nm) 0.154056206345558
messzeit in sec. 138.0000000000000
zahl der kanaele: 2048
nullkanal: 798
messdatenfile: hg_oa
Transmission der Probe: 0.800000000000000
0-kanal roentgenstrahl, pos. kappa

...

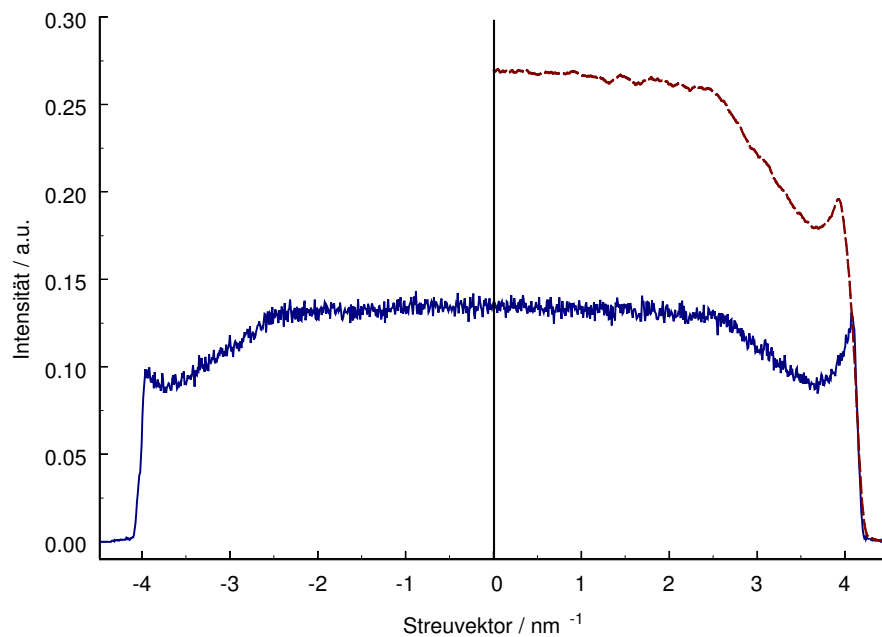


Abbildung A.1: Veränderung des Strahlbreitenprofils durch das Programm `profil`, durchgezogene Linie: Messkurve, gestrichelte Linie: Ergebnis

A.2 Das Programm `profil`

Das Programm `profil` benötigt die beiden gemessenen und mit Hilfe des Programms `sv_berechnung` berechneten Profil-Dateien für die Strahllänge und die Strahlbreite. Diese müssen auch beim Ablauf des Programms eingegeben werden. Als Ausgabedateien werden dieselben Dateien, verlängert um die Namensweiterung `.new` ausgegeben. Das Programm vereinfacht die Messdateien, indem es die Zahl der Messpunkte reduziert.

Dazu wird beim Strahllängenprofil zuerst eine Faltung mit einer Rechtecksfunktion durchgeführt, die eine Glättung der normalerweise stark verrauschten Kurve bewirkt. Danach kann aus geometrischen Überlegungen die Zahl der Punkte halbiert werden, indem die 'negativen' Streuvektoren am Ursprung gespiegelt und die Intensitäten zu den entsprechenden 'positiven' Streuvektoren addiert werden. Im Falle des Strahlbreitenprofils werden alle Punkte vernachlässigt, die weniger als 0.02 % der Maximalintensität zum Streuvorgang beitragen.

In den Abbildungen A.1 und A.2 sind an jeweils einer Strahlbreiten- und einer Strahllängenkurve dargestellt, wie die Profile verändert werden.

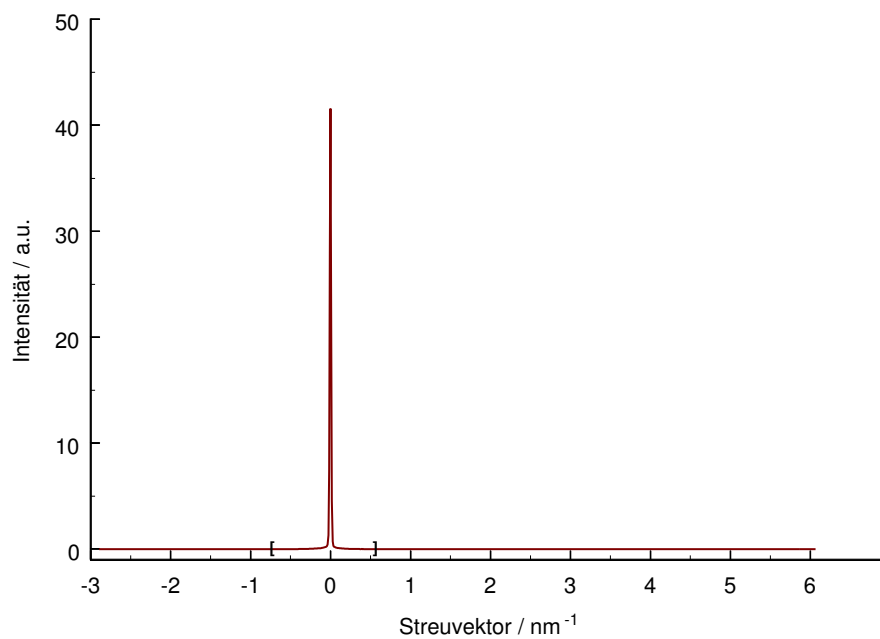


Abbildung A.2: Veränderung des Strahl­längen­profils durch das Programm `profil`, durchgezogene Linie: Messkurve, Bereich zwischen den eckigen Klammern: Ergebnis; in diesem Fall findet eine Begrenzung der Daten vom ursprünglichen Bereich von ca. -3 nm^{-1} bis $+6 \text{ nm}^{-1}$ auf den in eckigen Klammern eingeschlossenen Bereich statt $[-0,73 \text{ nm}^{-1} : +0,59 \text{ nm}^{-1}]$

A.3 Das Programm *falte*

Das Programm *falte* basiert auf den Subroutinen des Programms *entfaltung* und berechnet aus einer gegebenen z.B. theoretisch berechneten Streukurve eine mit den einzugebenden Profildaten gefaltete ‘experimentelle’ Messkurve. Der Einfluss der Strahlbreitenfunktion ist dabei entscheidender, als der der Strahllängenfunktion.

A.4 Das Programm *entfaltung*

Wie in Abschnitt 3.6 dargestellt, gibt es mehrere Verfahren um aus der experimentellen Streukurve die entfaltete Streukurve zu berechnen. Da in den erhältlichen Programmen die Dokumentation nur unzureichend war, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Entfaltungsroutine programmiert, die auf den Verfahren von LAKE [137] und GLATTER [139] basiert. In Abbildung A.3 ist der Ablauf des Programmes schematisch dargestellt. Damit das Programm korrekt arbeitet, ist das Vorhandensein einiger Dateien mit definiertem Format notwendig. Zu diesen Dateien gehören die Messdaten, wie sie das Programm *sv_berechnung* liefert, ebenso die Strahlprofildateien, die vom Programm *profil* ausgegeben werden. Zusätzlich wird eine Steuerdatei benötigt, in der einige Angaben für den Ablauf des Programms zusammengefasst sind. Die als Zwischenschritt auftretende Korrekturfunktion wird dabei mit der einzulesenden Kurve *cq_file.txt* geglättet.

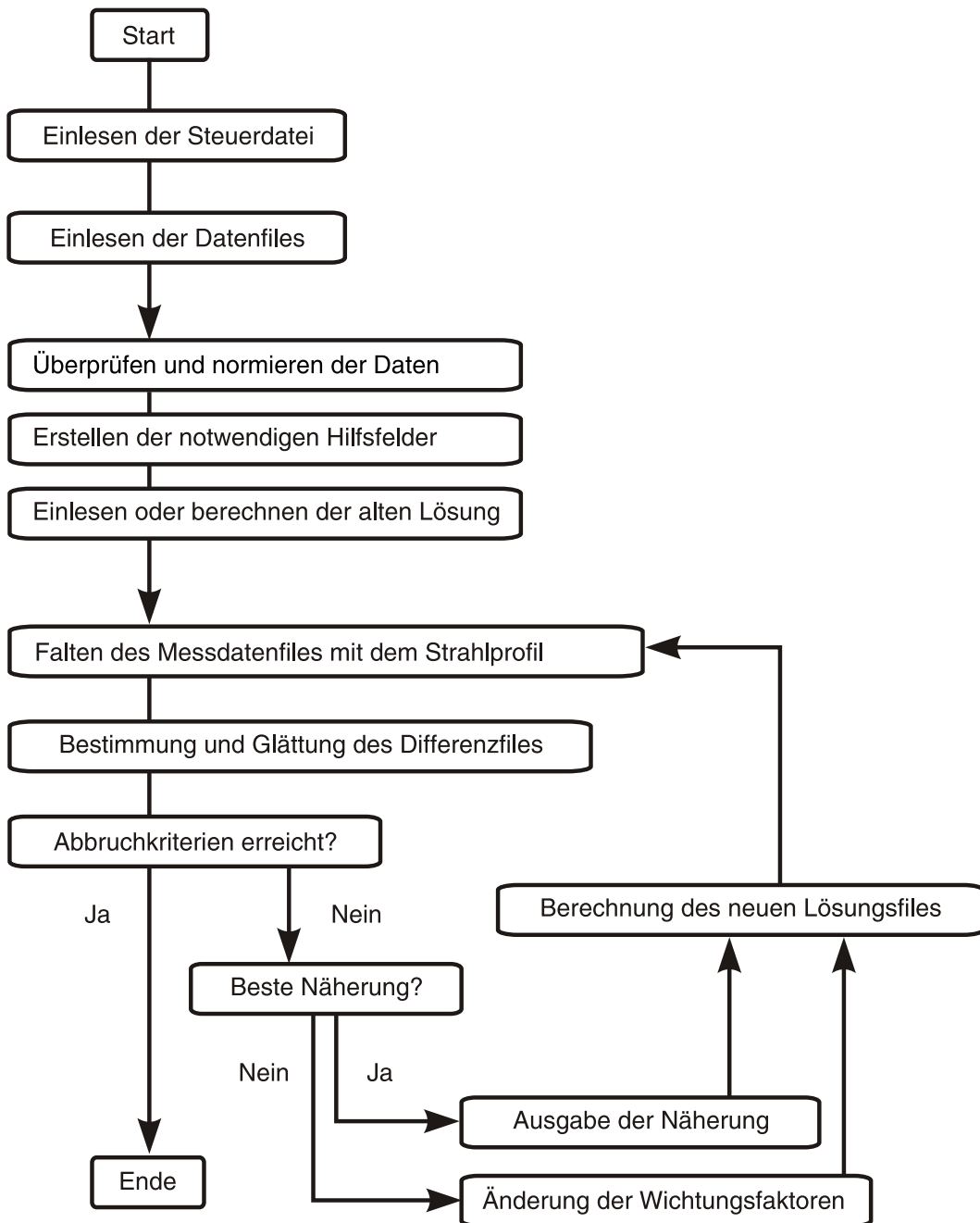


Abbildung A.3: Schematische Darstellung des Programmablaufs

A.4.1 Die Steuerdatei `qp.ste`

Die Steuerdatei `qp.ste` ist für den korrekten Ablauf des Programms *entfaltung* notwendig. Sie enthält verschiedene Parameter, die unten erläutert sind. Die Struktur der Steuerdatei enthält am Anfang jeder Zeile maximal 19 Zeichen Text und einen abschließenden Doppelpunkt, danach kommt der eigentliche Parameter, der eingelesen wird.

<code>qp.ste</code>	Zeile
Datenfile :expoldat	1
Strahlbreite :quer	2
Strahlhoehe :hoch	3
Protokoll file :ag_9	4
Iterationsschritte :1000	5
Fileausgabe-Schritt:5	6
alte Loesung :expoldat.f3	7
Abbruchkriterium :1.d-5	8
Abbr.schlechter fit:.false.	9
Koeffizient :5.	10
Aenderung_step :.5	11
minimaler Koeffiz. :.01	12
maximaler Koeffiz. :200.	13
Koeffiziet konstant:.false.	14
Wicht.fkt Korrektur:2.0	15
debug-Einstellung :.false.	16
label-Einstellung :.false.	17
Schritte nach Lsg :100	18
Speichern in best :.true.	19

In den Zeilen 1 – 3 werden die Dateinamen der Messdaten und des Strahlprofils eingegeben, wie sie vom Programm `sv_berechnung` geliefert werden. Hierbei ist die Eingabe des vollständigen Dateinamens inklusive einer Erweiterung notwendig. Die Länge des Dateinamens darf maximal 20 Zeichen betragen. In Zeile 4 muss der Name der

Protokolldatei eingegeben werden, die Angabe einer Erweiterung ist nicht notwendig, da automatisch eine Datei mit der Endung `.abl` erzeugt wird. In Zeile 5 muss die Zahl der Iterationsschritte angegeben werden, in Zeile 6 in welchen Schritten die Ausgabe von Zwischenergebnissen erfolgen soll. Die ausgegebenen Dateien werden automatisch mit der Iterationsschrittnummer nummeriert. In Zeile 7 kann eingegeben werden, ob eine berechnete Zwischenlösung als Ausgangspunkt für einen neuen Fit dienen soll. Soll kein File eingelesen werden, so ist die Angabe eines ungültigen Dateinamens, ein leerer Eintrag oder ein `n` einzugeben. In Zeile 8 kann das Abbruchkriterium eingegeben werden. Iteriert die Standardabweichung also unter diesen Punkt, so wird das Programm beendet. In Zeile 9 kann eine logische Variable (`.TRUE.` oder `.FALSE.`) eingetragen werden, die besagt ob nach einem Iterationsschritt, bei dem sich die Qualität der Anpassung verschlechtert das Programm abgebrochen werden soll.

In den Zeilen 10 – 13 müssen die Startwerte, Schrittweite, Ober- und Untergrenze der Koeffizienten eingegeben werden. Soll der Koeffizient während der Iteration konstant bleiben, so ist in Zeile 14 die logische Variable `.TRUE.` einzutragen. Zeile 15 enthält den Wert für die Wichtung der Korrekturfunktion. In den Zeilen 16 – 17 kann eingestellt werden, ob im `DEBUG`-Modus und im `LABEL`-Modus gearbeitet wird. Im `DEBUG`-Modus werden zusätzliche Informationen auf der Arbeitskonsole ausgegeben, im `LABEL`-Modus gibt jede aufgerufene `subroutine` oder `function` eine Nachricht an die Konsole. Diese Einstellungen sollten auf `.FALSE.` gesetzt bleiben und sollten nur bei der Weiterentwicklung des Programms geändert werden. In Zeile 18 wird angegeben, wieviele Iterationen nach Berechnung der besten Anpassungskurve noch mit veränderten Parametern durchgeführt werden sollen, um möglicherweise zu einem noch besseren Ergebnis zu kommen. Zeile 19 enthält eine logische Variable, die angibt, ob während der Iteration immer von der besten Lösung aus im nächsten Iterationsschritt gearbeitet werden soll, oder ob die vorhergehende Lösung, die auch eine Verschlechterung sein kann verwendet werden soll. Die letzte Zeile schließlich enthält eine logische Variable, die bestimmt ob der Anfang der Messkurve durch eine Gauß-Kurve angenähert werden soll. Dies ist jeweils nur beim ersten Auswertvorgang notwendig, da die korrigierte Kurve in das ursprüngliche File geschrieben wird.

A.4.2 Die Daten-Datei und die Strahlprofil-Dateien

Als Eingabedateien können die mit dem Programm `sv_berechnug` erstellten Dateien oder beliebige andere zweispaltige Dateien verwendet werden. Am Anfang einer jeden Datei dürfen bis zu 10 Kommentarzeilen vorhanden sein, die mit einem `#` als erstem Zeichen gekennzeichnet sein müssen.

A.4.3 Die Filterfunktion `cq_file.txt`

Die Datei `cq_file.txt` enthält die für die Korrektur der Differenz-Datendatei, welches im Programm `entafaltung` berechnet wird, notwendigen Daten. Sie wird am Beginn des Programms eingelesen und muss den folgenden Aufbau besitzen:

<code>cq_file.txt</code>	Zeile
9	1
7	2
Zuerst Zahl der Punkte, dann Maximum	3
1.	4
2.	5
4.	6
8.	7
16.	8
64.	9
128.	10
32.	11
1.	12

In Zeile 1 wird die Anzahl der einzulesenden Punkte angegeben, in Zeile 2 die Stelle mit dem Maximum eingegeben, im obigen Fall also die 7. Zeile der Zahlenwerte. In Zeile 3 steht ein Kommentar zur Erläuterung des Aufbaus der Datei und zur Abgrenzung der eigentlichen Zahlenwerte. Die Zahl der Werte ab Zeile 4 kann variiert werden zwischen 0 und der in der globalen Variablen `parm` festgelegten maximalen Felddimension (normalerweise 4096). Häufig wird eine asymmetrische Dreiecksfunktion mit flachem Anstieg

und steilen Abfall wie in Abbildung 3.9 dargestellt, verwendet. Eine Normierung der Punkte ist nicht notwendig, dies geschieht intern.

Da die Glättung der Daten erst durch die Glättung der Korrekturfunktion erfolgt, kann das "Rauschen" der entfalteten Streukurve sehr stark zunehmen. Dies ist weitgehend unabhängig von der Form der Daten im File `cq_file.txt`, führt jedoch bei weniger Daten in dieser Datei zu einer schnelleren und stärkeren Zunahme. Dies ist z. B. in Abbildung A.4 zu sehen. Um ein Maß für das Rauschen der Kurven angeben zu können wird während des Ablaufs aus drei benachbarten Punkten der Abstand der y -Werte berechnet und über die Gesamte Länge des Files aufsummiert. Dadurch ergeben sich für die in der Abbildung dargestellten Kurven "Rauschwerte" von 0.20, 33.43 und 1439.90. Bei einem ursprünglichen "Rauschwert" von 0.0016 der Messdaten ist zu erkennen, dass eine weitere Iteration über die 30 durchgeführten Iterationsschritte nicht sinnvoll ist. Die in Abbildung dargestellten Hilfslinien zeigen auch, dass bei zunehmendem Rauschen der Kurve eine Interpretation der Minima und damit der Auffindung der geometrischen Daten für die untersuchten Partikel sehr schwierig wird.

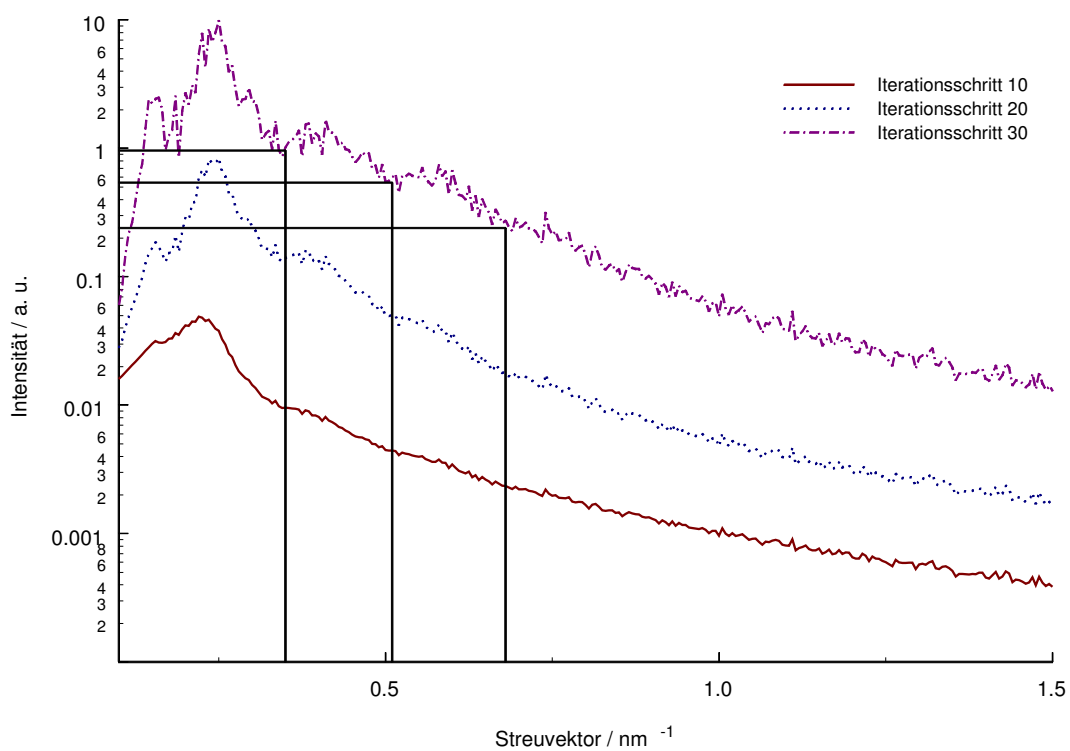


Abbildung A.4: Entfaltete Streukurve nach unterschiedlicher Anzahl an Iterationen; zur besseren Übersicht wurden die Kurven auf der logarithmischen y-Achse um den Faktor 10 gegeneinander verschoben.

Literaturverzeichnis

- [1] R. W. CAHN, P. HAASEN, E. J. KRAMER *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment, Vol. 11 – Structure and Properties of Ceramics* Verlag Chemie Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo (1994)
- [2] L. MICHALOWSKI *Neue Keramische Werkstoffe* Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig Stuttgart (1994)
- [3] D. GANGULI, M. CHATTERJEE *Ceramic Powder Preparation: a Handbook* Kluwer Academic Publishers Boston Dordrecht London (1997)
- [4] A. H. HEUER, L. W. HOBBS (Hrsg.) *Advances in Ceramics Vol.3: Science and Technology of Zirconia* Columbus (1981) The American Ceramic Society
- [5] N. CLAUSSEN, M. RÜHLE, A. HEUER (Hrsg.) *Advances in Ceramics Vol.12: Science and Technology of Zirconia II* Columbus (1984) The American Ceramic Society
- [6] E. LEROY, C. ROBIN-BROSSE, J. P. TORRE “Fabrication of Zirconia Fibers from Sol-Gels” in: L. L. Hench, D. R. Ulrich (Hrsg.), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites* S. 219–231 John Wiley & Sons New York Chichester Brisbane Toronto (1984)
- [7] A. GRÜB *Untersuchungen zur Herstellung Y₂O₃-stabilisierter ZrO₂-Fasern ausgehend von Partikel-Solen* Dissertation Universität Stuttgart (1996)
- [8] B. CLAUSS, A. GRÜB, W. OPPERMANN “Continuous Yttria-Stabilized Zirconia Fibers” *Advanced Materials* **8** 142–146 (1996)
- [9] R. CORRIU, D. LECLERQ “Neue Entwicklungen der Molekülchemie für Sol-Gel-Prozesse” *Angewandte Chemie* **108** 1525–1540 (1996)

- [10] A. F. HOLLEMANN, E. WIBERG, N. WIBERG *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* deGruyter Berlin New York (1995)
- [11] D. C. BRADLEY, P. THORNTON "Zirconium and Hafnium" in: J. C. Bailar, H. J. Emeléus, S. R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson (Hrsg.), *Comprehensive Inorganic Chemistry* S. 419–490 Pergamon Press Oxford New York Toronto Sydney Braunschweig (1973)
- [12] D. K. SMITH, H. W. NEWKIRK "The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO_2) and its Relation to the Polymorphism of ZrO_2 " *Acta Crystallographica* **18** 983–991 (1965)
- [13] O. OHTAKA, S. KUME, T. IWAMI, K. URABE "Synthesis of the Orthorhombic Phase of 2Y – ZrO_2 " *Journal of the American Ceramic Society* **71** 164–166 (1988)
- [14] T. HIRATA, E. ASARI, M. KITAJIMA "Infrared and Raman Spectroscopic Studies of ZrO_2 Polymorphs Doped with Y_2O_3 or CeO_2 " *Journal of Solid State Chemistry* **110** 201–207 (1994)
- [15] C. M. PHILLIPPI, K. S. MAZDIYASNI "Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs" *Journal of the American Ceramic Society* **54** 254–258 (1971)
- [16] M. ISHIGAME, T. SAKURAI "Temperature Dependence of the Raman Spectra of ZrO_2 " *Journal of the American Ceramic Society* **60** 367–369 (1977)
- [17] C. H. PERRY, D.-W. LIU, R. P. INGEL "Phase Characterization of Partially Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy" *Journal of the American Ceramic Society* **68** 184–187 (1985)
- [18] B. ALZYAB, C. H. PERRY, R. P. INGEL "High-Pressure Phase Transitions in Zirconia and Yttria-Doped Zirconia" *Journal of the American Ceramic Society* **70** 760–765 (1987)
- [19] Y. KITANO, Y. MORI, A. ISHITANI, T. MASAKI "Rhomboedral Phase in Y_2O_3 -Partially Stabilized ZrO_2 " *Journal of the American Ceramic Society* **71** 34–36 (1988)

- [20] A. AYRAL, T. ASSIH, M. ABENOZA, J. PHALIPPOU, A. LECOMTE, A. DAUGER “Zirconia by the Gel Route” *Journal of Materials Science* **25** 1268–1274 (1990)
- [21] M. ISHITSUKA, T. SATO, T. ENDO, M. SHIMADA, H. OHNO, N. IGAWA, T. N “Grain-Size Dependence of Thermal-Shock Resistance of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals” *Journal of the American Ceramic Society* **73** 2523–2525 (1990)
- [22] D. W. LIU, N. LACHER, X. M. XU “Raman Studies of Partially Stabilized $ZrO_2 - 4wt\%Y_2O_3$ at Elevated Temperatures” *High Temperature Science* **30** 1–9 (1990)
- [23] C. G. KONTOYANNIS, G. CAROUNTZOS “Quantitative Determination of the Cubic-to-Monocline Phase Transformation in Fully Stabilized Zirconias by Raman Spectroscopy” *Journal of the American Ceramic Society* **77** 2191–2194 (1994)
- [24] J. CAI, C. RAPTIS, Y. S. RAPTIS, E. ANASTASSAKIS “Temperature Dependence of Raman Scattering in Stabilized Cubic Zirconia” *Physical Review B* **51** 201–209 (1995)
- [25] K. MATSUI, H. SUZUKI, M. OHGAI, H. ARASHI “Raman Spectroscopic Studies on the Formation Mechanism of Hydrous-Zirconia Fine Particles” *Journal of the American Ceramic Society* **78** 146–152 (1995)
- [26] R. C. GARVIE “The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect” *Journal of Physical Chemistry* **69** 1238–1243 (1965)
- [27] P. A. EVANS, R. STEVENS, J. G. P. BINNER “Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Polymorphic Mixes of Pure Zirconia” *British Ceramic Transactions Journal* **83** 39–43 (1984)
- [28] R. SRINIVASAN, M. B. HARRIS, S. F. SIMPSON, R. J. DEANGELIS, B. H. DAVIS “Zirconium Oxide Crystal Phase: The Role of the pH and Time to Attain the Final pH for Precipitation of the Hydrous Oxide” *Journal of Materials Research* **3** 787–797 (1988)

- [29] R. SRINIVASAN, L. RICE, B. H. DAVIS "Critical Particle Size and Phase Transformation in Zirconia: Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction Studies" *Journal of the American Ceramic Society* **73** 3528–3530 (1990)
- [30] T. ISOBE, MAMORU, SENNA "Effects of Mechanical Activation of Inorganic Gels on their Thermal Behaviour. 2. Comparison of Structure and Thermal Behavior between Zirconia and Titania Gels" *Journal of Solid State Chemistry* **93** 368–377 (1991)
- [31] J. C. DEBSIKDAR "Transparent Zirconia Gel-Monolith from Zirconium Alkoxide" *Journal of Non-Crystalline Solids* **86** 231–240 (1986)
- [32] J. C. DEBSIKDAR "Thermal Evolution of Alkoxy-Derived 'Glass-Like' Transparent Zirconia Gel" *Journal of Non-Crystalline Solids* **87** 343–349 (1986)
- [33] P. C. RIVAS, J. A. MARTINEZ, M. C. CARACOCHE, A. R. L. GARCIA, L. C. KLEIN "Perturbed-Angular-Correlation Study of Zirconias Produced by the Sol-Gel Method" *Journal of the American Ceramic Society* **78** 1329–1334 (1995)
- [34] R. C. GARVIE, R. H. HANNINK, R. T. PASCOE "Ceramic Steel?" *Nature* **258** 703–704 (1975)
- [35] A. L. ROITBURD "Martensitic Transformations as a Typical Phase Transformation in Solids" *Solid State Physics* **33** 317–390 (1978)
- [36] I.-W. CHEN, Y.-H. CHIAO "Martensitic Nucleation in Small ZrO_2 Particles" in: G. Slade, F. Spaepen, K.-N. Ta (Hrsg.), *Materials Research Society-Symposia Proceedings* S. 149–158 Vol. 57 (1987)
- [37] Z. LI, J. E. EPPERSON, Y. FANG, S. K. CHAN "The Tetragonal-Monoclinic Transformation of Zirconia Studied by Small Angle Neutron Scattering and Differential Thermal Analysis" in: *Science and Technology of Zirconia, V, International Conference* S. 49–58 (1993)
- [38] M. RÜHLE, A. H. HEUER "Phase Transformations in ZrO_2 -Containing Ceramics: II, The Martensitic Reaction in t- ZrO_2 " in: N. Claussen, M. Rühle, A. Heuer (Hrsg.), *Advances in Ceramics Vol.12: Science and Technology of Zirconia II* S. 14–32 The American Ceramic Society Columbus (1984)

- [39] S. D. RAMAMURTHI, Z. XU, D. A. PAYNE “Nanometer-Sized ZrO_2 Particles Prepared by a Sol-Emulsion-Gel Method” *Journal of the American Ceramic Society* **73** 2760–2763 (1990)
- [40] Q. XU, M. A. ANDERSON “Sol-Gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Preparation and Characterization of Microporous TiO_2 and ZrO_2 Xerogels” *Journal of the American Ceramic Society* **77** 1939–1945 (1994)
- [41] H. G. SCOTT “Phase relationships in the Zirconia-Yttria System” *Journal of Materials Science* **10** 1527–1535 (1975)
- [42] R. P. INGEL, D. LEWIS “Lattice Parameters and Density for Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 ” *Journal of the American Ceramic Society* **69** 325–332 (1986)
- [43] M. RÜHLE, N. CLAUSSEN, A. H. HEUER “Microstructural Studies of Y_2O_3 -Containing Tetragonal ZrO_2 Polycrystals (Y-TZP)” in: N. Claussen, M. Rühle, A. Heuer (Hrsg.), *Advances in Ceramics Vol.12: Science and Technology of Zirconia II* S. 352–370 The American Ceramic Society Columbus (1984)
- [44] J. D. MACKENZIE “Applications of Sol-Gel Methods for Glass and Ceramics Processing” in: L. L. Hench, D. R. Ulrich (Hrsg.), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites* S. 15–26 John Wiley & Sons New York Chichester Brisbane Toronto (1984)
- [45] L. C. KLEIN *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes* Noyes Publications New Jersey (1988)
- [46] C. J. BRINKER, G. W. SCHERER *Sol-Gel-Science* Academic Press Boston San Diego New York London Sydney Tokio Toronto (1990)
- [47] M. ANTONIETTI, C. GÖLTNER “Überstrukturen funktioneller Kolloide: eine Chemie im Nanometerbereich” *Angewandte Chemie* **109** 944–964 (1997)
- [48] J. R. FRYER, J. L. HUTCHINSON, R. PATERSON “An Electron Microscopic Study of the Hydrolysis Products of Zirconyl Chloride” *Journal of Colloid and Interface Science* **34** 238–248 (1970)

- [49] L. M. TOTH, J. S. LIN, L. K. FELKER "Small-Angle X-Ray Scattering from Zirconium IV Hydrous Tetramers" *Journal of Physical Chemistry* **95** 3106–3108 (1991)
- [50] A. SINGHAL, L. M. TOTH, J. S. LIN, K. AFFHOLTER "Zirconium (IV) Tetramer/Octamer Hydrolysis Equilibrium in Aqueous Hydrochloric Acid Solution" *Journal of the American Chemical Society* **118** 11529–11534 (1996)
- [51] J. A. JUTSON, R. M. RICHARDSON, S. L. JONES, C. NORMAN "Small Angle X-Ray Scattering Studies of Polymeric Zirconium Species in Aqueous Solution" in: B. J. J. Zelinski, C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich (Hrsg.), *Better Ceramics through Chemistry IV* S. 123–128 Proceedings of the Materials Research Society Pittsburgh Pennsylvania (1990)
- [52] A. SINGHAL, L. M. TOTH, G. BEAUCAGE, J. LIN, J. PETERSON "Growth and Structure of Zirconium Hydrous Polymers in Aqueous Solutions" *Journal of Colloid and Interface Science* **194** 470–481 (1997)
- [53] D. H. DEVIA, A. G. SYKES "Aqueous Solution Chemistry of Zirconium(IV). 1. Kinetic Studies on Hydrogen Ion and General Acid (HX) Induced Dissociations of the Tetrameric Ion $(\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16})^{8+}$ " *Inorganic Chemistry* **20** 910–913 (1981)
- [54] A. HELMERICH, F. RAETHER, D. PETER, H. BERTAGNOLLI "Structural Studies on an ORMOCER System Containing Zirconium" *Journal of Materials Science* **29** 1388–1393 (1994)
- [55] D. PETER, T. S. ERTEL, H. BERTAGNOLLI "EXAFS Study of Zirconium Alkoxides as Precursors in the Sol-Gel Process: I. Structure Investigations of the Pure Alkoxides" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **3** 91–99 (1994)
- [56] D. PETER, T. S. ERTEL, H. BERTAGNOLLI "EXAFS Study of Zirconium Alkoxides as Precursors in the Sol-Gel Process: II. The Influence of the Chemical Modification" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **5** 5–14 (1995)
- [57] M. L. ROJAS-CERVANTES, R. M. MARTIN-ARANDA, A. J. LOPEZ-PEINADO, J. DE D. LOPEZ-GONZALES "ZrO₂ Obtained by the Sol-Gel Method: Influence

- of Synthesis Parameters on Physical and Structural Characteristics” *Journal of Materials Science* **29** 3743–3748 (1994)
- [58] M. T. HARRIS, A. SINGHAL, J. L. LOOK, J. R. SMITH-KRISTENSEN, J. S. LIN, L. M. TOTH “FTIR Spectroscopy, SAXS and Electrical Conductivity Studies of the Hydrolysis and Condensation of Zirconium and Titanium Alkoxides” *Journal of Sol–Gel Science and Technology* **8** 41–47 (1997)
- [59] P. P. EWALD “Zur Begründung der Kristalloptik Teil I” *Annalen der Physik* **49** 1–38 (1916)
- [60] P. P. EWALD “Zur Begründung der Kristalloptik Teil II” *Annalen der Physik* **49** 117–143 (1916)
- [61] P. DEBYE “Über die Zerstreung von Röntgenstrahlen” *Annalen der Physik* **40** 809–828 (1915)
- [62] E. R. WÖLFEL *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse* Vieweg Braunschweig Wiesbaden (1987)
- [63] F. ZERNIKE, J. A. PRINS “Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung” *Zeitschrift für Physik* **41** 184–194 (1927)
- [64] P. DEBYE “Röntgenzerstreung an Flüssigkeiten und Gasen” *Physikalische Zeitschrift* **31** 348–350 (1930)
- [65] H. P. KLUG, L. E. ALEXANDER *X-Ray Diffraction Procedures* John Wiley & Sons New York London Sydney Toronto (1954)
- [66] A. GUINIER *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* Freeman San Francisco (1963)
- [67] L. A. FEIGIN, D. I. SVERGUN *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering* Plenum Press New York London (1987)
- [68] K. KEHR “Streufunktionen $S(Q, \omega)$ und Korrelationsfunktionen” in: *27. IFF Ferienkurs: Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie* Kap. A3 Forschungszentrum Jülich (1996)

- [69] O. GLATTER, O. KRATKY *Small Angle X-Ray Scattering* Academic Press London New York Paris San Diego San Francisco (1982)
- [70] P. W. SCHMIDT "Some Fundamental Concepts and Techniques Useful in Small-Angle Scattering Studies of Disorderd Solids" in: H. Brumberger (Hrsg.), *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* S. 1–56 Kluwer Dordrecht Boston London (1995)
- [71] A. GUINIER "La Diffraction des Rayons X aux Très Petits Angles: Application a l'Étude de Phénomènes Ultramicroscopique" *Annales de Physique* **12** 161–237 (1939)
- [72] C. G. SHULL, L. C. ROESS "X-Ray Scattering at Small Angles by Finely-Divided Solids. I. General Approximate Theory and Applications" *Journal of Applied Physics* **18** 295–307 (1947)
- [73] G. FOURNET "Étude théoretique et expérimentale de la Diffusion des Rayons X par les Ensembles Denses de Particules" *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie* **74** 37–172 (1951)
- [74] G. POROD "Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen, Teil I" *Kolloid-Zeitschrift* **124** 83–114 (1951)
- [75] G. POROD "Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen, Teil II a" *Kolloid-Zeitschrift* **125** 51–57 (1952)
- [76] G. POROD "Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen, Teil II b" *Kolloid-Zeitschrift* **125** 108–122 (1952)
- [77] H. PESSEN, T. F. KUMOSINSKI, S. N. TIMASHEFF "Small-Angle X-Ray Scattering" *Methods in Enzymology* **27** 151–209 (1973)
- [78] A. GUINIER, G. FOURNET *Small-Angle Scattering of X-Rays* Chapman & Hall; John Wiley & Sons London New York (1955)
- [79] H. BRUMBERGER *Small-Angle X-Ray Scattering* Gordon and Breach New York London Paris (1967)

- [80] O. GLATTER “Small-Angle Techniques” in: A. J. C. Wilson (Hrsg.), *International Tables for Crystallography-Volume C* S. 89–105 Kluwer Dordrecht, Boston, London (1992)
- [81] C. E. WILLIAMS, R. P. MAY, A. GUINIER “Small-Angle Scattering of X-Rays and Neutrons” in: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (Hrsg.), *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment, Vol. 2B – Characterization of Materials, Part II* S. 611–656 Verlag Chemie Weinheim New York Basel Cambridge Tokyo (1994)
- [82] C. E. WILLIAMS, R. P. MAY, A. GUINIER “Small-Angle Scattering of X-Rays and Neutrons” in: E. Lifshin (Hrsg.), *X-Ray Characterization of Materials* Kap. 4, S. 211 – 254 Wiley - VCH Weinheim New York (1999)
- [83] M. L. BOAS *Mathematical Methods in the Physical Science* John Wiley & Sons New York Chichester Brisbane zweite Aufl. (1983)
- [84] P. DEBYE, A. M. BUECHE “Scattering by an Inhomogenous Solid” *Journal of Applied Physics* **20** 518–525 (1949)
- [85] P. DEBYE, H. R. ANDERSON, A. M. BUECHE “Scattering by an Inhomogenous Solid. II. The Correlation Function and Its Application” *Journal of Applied Physics* **28** 679–683 (1957)
- [86] L. RAYLEIGH “The Incidence of Light upon a Transparent Sphere of Dimensions comparable with the wave length” *Proceedings of the Royal Society (London)* **84** 25–46 (1911)
- [87] I. PILZ, O. GLATTER, O. KRATKY “Small-Angle X-Ray Scattering” *Methods in Enzymology* **61** 148–249 (1979)
- [88] O. GLATTER “Scattering Studies on Colloids of Biological Interest (Amphiphilic Systems)” *Progress in Colloid and Polymer Science* **84** 46–54 (1991)
- [89] G. STROBL *The Physics of Polymers* Springer Berlin Heidelberg (1996)
- [90] J. S. PEDERSEN “Analysis of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Solutions. Modelling and Least-Squares Fitting” *Advances in Colloid and Interface Science* **70** 171–210 (1997)

- [91] G. F. NEILSON "Small-Angle X-Ray Scattering Analysis of Particle Size Distributions of Colloidal ThO₂ Sol" *Journal of Applied Crystallography* **6** 386–392 (1973)
- [92] D. W. SCHAEFER, J. E. MARTIN, K. D. KEEFER "Structure of Fractal Colloidal Aggregates from Small Angle X-Ray Scattering" *Journal de Physique* **46** 127–135 (1985)
- [93] E. Y. SHEU "Characterization of Colloidal Aggregates" *Journal of Chinese Colloid & Interface Science* **18** 185–220 (1995)
- [94] H.-G. HAUBOLD, K. GRUENHAGEN, M. WAGENER, H. JUNGBLUTH, H. HEER, A. PFEIL, H. RONGEN, G. BRANDENBERG, R. MOELLER, J. MATZENRATH, P. HILLER, H. HALLING "JUSIFA - A new User-dedicated ASAXS Beamline for Materials Science" *Review of Scientific Instruments* **60** 1943–1946 (1989)
- [95] H.-G. HAUBOLD "Röntgenkleinwinkelstreuung an Synchrotronstrahlung" in: *23. IFF Ferienkurs: Synchrotronstrahlung zur Erforschung Kondensierter Materie* Kap. 29 Forschungszentrum Jülich Jülich (1992)
- [96] V. LUZZATI, J. WITZ, A. NICOLAIEFF "Détermination de la Masse et des Dimensions des Protéines en Solution par la Diffusion Centrale des Rayons X Mesurée à l'Échelle Absolue: Exemple du Lysozyme" *Journal of Molecular Biology* **3** 367–378 (1961)
- [97] V. LUZZATI, J. WITZ, A. NICOLAIEFF "La Structure de la Sérum Albumine de Boeuf en Solution à pH 5,3 et 3,6: Étude par la Diffusion Centrale Absolue des Rayons X" *Journal of Molecular Biology* **3** 379–392 (1961)
- [98] A. H. CLARK, C. D. TUFNELL "Small-Angle X-Ray Scattering Studies of Thermally-Induced Globular Protein Gels" *International Journal of Peptide and Protein Research* **16** 339–351 (1980)
- [99] I. PILZ, E. SCHWARZ, W. PALM "Small-Angle X-Ray Studies of the Fab and Fc Fragments from the Human Immunglobuline Molecule Kol" *European Journal of Biochemistry* **71** 239–247 (1976)

- [100] I. PILZ, E. SCHWARZ, W. PALM "Small-Angle X-Ray Studies of the Human Immunglobuline Molecule Kol" *European Journal of Biochemistry* **75** 195–199 (1977)
- [101] B. BRODSKY (DOYLE), D. W. L. HUKINS, D. J. S. HULMES, A. MILLER, S. WHITE, J. WOODHEAD-GALLOWAY "Low Angle X-Ray Diffraction Studies on Stained Rat Tail Tendons" *Biochimica et Biophysica* **535** 25–32 (1978)
- [102] I. FREUND, M. DEUTSCH, A. SPRECHER "Optical Second-Harmonic Microscopy, Crosse-Beam Summation, and Small-Angle Scattering in Rat-Tail Tendon" *Biophysical Journal* **50** 693–712 (1986)
- [103] O. GLATTER, O. KRATKY *Small Angle X-Ray Scattering* Kap. 2, General Theory, S. 17 – 51 Academic Press London New York Paris San Diego San Francisco (1982)
- [104] O. KRATKY "Die Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Größe und Form der Kolloidteilchen in verdünnten Systemen" *Monatshefte für Chemie* **76** 325–349 (1947)
- [105] O. KRATKY, G. POROD "Die Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Form und Größe der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen, III" *Acta Physica Austriaca* **2** 133–147 (1948)
- [106] G. POROD "Die Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Form und Größe der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen, IV" *Acta Physica Austriaca* **2** 255–292 (1949)
- [107] O. KRATKY "Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung – Bestimmung von Größe und Gestalt von Kolloidteilchen und Makromolekülen" *Angewandte Chemie* **72** 467–482 (1960)
- [108] I. S. FEDOROVA, P. W. SCHMIDT "A General Analytical Method for Calculating Particle-Dimension Distributions from Scattering Data" *Journal of Applied Crystallography* **11** 405–411 (1978)
- [109] B. MANDELBROT *Die fraktale Geometrie der Natur* Birkhäuser Verlag Basel Boston (1987)

- [110] L. F. RICHARDSON "The Problem of Contiguity" *General Systems, Yearbook of the Society for General Systems Research* **VI** 139–187 (1983)
- [111] B. H. KAYE *A Random Walk Through Fractal Dimensions* Verlag Chemie Weinheim Basel Camebridge New York (1989)
- [112] P. W. SCHMIDT "Use of Scattering to Determine the Fractal Dimension" in: D. Avnir (Hrsg.), *The Fractal Approach to Heterogenous Chemistry - Surfaces, Kolloids, Polymers* S. 67–79 John Wiley & Sons Chichester New York Brisbane (1989)
- [113] H. D. BALE, P. W. SCHMIDT "Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties" *Physical Review Letters* **53** 596–599 (1984)
- [114] J. E. MARTIN, A. J. HURD "Scattering from Fractals" *Journal of Applied Crystallography* **20** 61–78 (1987)
- [115] P.-Z. WONG, A. J. BRAY "Small-Angle Scattering by Rough and Fractal Surfaces" *Journal of Applied Crystallography* **21** 786–794 (1988)
- [116] J. TEIXEIRA "Small-Angle Scattering by Fractal Systems" *Journal of Applied Crystallography* **21** 781–785 (1988)
- [117] P. W. SCHMIDT "Small-Angle Scattering Studies of Disordered, Porous and Fractal Systems" *Journal of Applied Crystallography* **24** 414–435 (1991)
- [118] P. VACHETTE "Scattering of X-Rays" <http://www.embl-hamburg.de/workshops/2001/EMBO/presentations/vachette.pdf> (2001)
- [119] O. KRATKY, I. PILZ, J. SCHMITZ "Absolute Intensity Measurement of Small Angle X-Ray Scattering by Means of a Standard Sample" *Journal of Colloid and Interface Science* **21** 24–34 (1966)
- [120] I. PILZ, O. KRATKY "Absolute Intensity Measurement of Small Angle X-Ray Scattering by Means of a Standard Sample, II" *Journal of Colloid and Interface Science* **24** 211–218 (1967)

- [121] L. B. SHAFFER, R. W. HENDRICKS “Calibration of Polyethylene (Lupolen) as a Wavelength-Independent Absolut Intensity Standard” *Journal of Applied Crystallography* **7** 159–163 (1974)
- [122] G. GOERIK Persönliche Mitteilung, DESY Hamburg (2000)
- [123] K. ERLACHER Persönliche Mitteilung, Universität Leoben, Österreich (2000)
- [124] V. LUZATTI “Small-Angle X-Ray Scattering on an Absolute Scale” in: H. H. Pattee, V. E. Cosslett, A. Engström (Hrsg.), *X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis* S. 133–156 Academic Press New York London (1963)
- [125] O. KRATKY “Die Messung der Absolutintensität der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung – ein Verfahren zur ‘Wägung’ in makromolekularen Systemen” *Fresenius’ Zeitschrift für Analytische Chemie* **201** 161–194 (1964)
- [126] Anton Paar K. G. Graz *Kratky Compact Small Angle System*
- [127] L. B. SHAFFER, W. W. BEEMAN “Absolute Power Measurements in Small Angle X-Ray Scattering with Gas Scattering Calibration” *Journal of Applied Crystallography* **3** 379–384 (1970)
- [128] H.-G. HAUBOLD “JUSIFA - Ein nutzerfreundliches Instrument für die Röntgenkleinwinkelstreuung” in: *Jahresbericht 1987/88 der Kernforschungsanlage Jülich GmbH* S. 33–40 Jülich (1987)
- [129] J. S. PEDERSEN “Instrumentation for Small-Angle Scattering” in: H. Brumberger (Hrsg.), *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* S. 57–92 Kluwer Dordrecht Boston London (1995)
- [130] H. G. KRAUTHÄUSER *Analyse inverser Systeme* Dissertation Universität Köln (1996)
- [131] O. KRATKY, G. POROD, Z. SKALA “Verschmierung und Entschmierung bei Röntgen-Kleinwinkeldiagrammen” *Acta Physica Austriaca* **13** 76–128 (1960)
- [132] P. W. SCHMIDT “Comparison of Two Methods for Calculating Slit-Length Collimation Corrections in Small-Angle X-Ray Scattering” *Journal of Applied Crystallography* **3** 137–145 (1970)

- [133] P. KENT, H. BRUMBERGER "Comparison of some Small-Angle X-Ray Collimation Correction Programms" *Journal of Applied Crystallography* **3** 182–183 (1970)
- [134] C. G. VONK "A Procedure for Desmearing Small-Angle Scattering Curves" *Journal of Applied Crystallography* **4** 340–342 (1971)
- [135] E. F. KAELBLE *Handbook of X-Rays* Kap. 16, S. 16/1–16/20 McGraw-Hill New York San Francisco Toronto London Sydney (1967)
- [136] A. GUINIER, G. FOURNET "Correction of Measurements of Low-Angle X-Ray Scattering" *Nature* **160** 501 (1947)
- [137] J. A. LAKE "An Iterative Method of Slit-Correcting Small Angle X-Ray Data" *Acta Crystallographica* **23** 191–194 (1967)
- [138] O. GLATTER "Eliminierung der Kollimationseinflüsse bei Röntgenkleinwinkelstreu曲ven" *Monatshefte für Chemie* **103** 1691–1694 (1972)
- [139] O. GLATTER "A New Iterative Method for Collimation Correction in Small-Angle Scattering" *Journal of Applied Crystallography* **7** 147–153 (1974)
- [140] O. GLATTER "Determination of Particle Size Distribution Functions from Small Angle Scattering Data by Means of the Indirect Transformation Method" *Journal of Applied Crystallography* **13** 7–11 (1980)
- [141] O. GLATTER "Convolution Square Root of Band-Limited Symmetrical Functions and its Application to Small-Angle Scattering Data" *Journal of Applied Crystallography* **14** 101–108 (1981)
- [142] O. GLATTER, B. HANISCH "Improvements in Real-Space Deconvolution of Small-Angle Scattering Data" *Journal of Applied Crystallography* **17** 435–441 (1984)
- [143] G. R. STROBL "A New Method for evaluating Slit-Smeared Small Angle X-Ray Scattering Data" *Acta Crystallographica A* **26** 367–375 (1970)

- [144] M. DEUTSCH, M. LUBAN “Exact Solution of the Slit-Height Correction Problem in Small-Angle X-Ray Scattering. I. The General Method and its Application to Simulated Data” *Journal of Applied Crystallography* **11** 98–101 (1978)
- [145] M. DEUTSCH, M. LUBAN “Exact Solution of the Slit-Height Correction Problem in Small-Angle X-Ray Scattering. II. A Method for Arbitrary Slit Transmission Functions” *Journal of Applied Crystallography* **11** 87–97 (1978)
- [146] M. LUBAN, M. DEUTSCH “Exact Solution of the Slit-Height Correction Problem in Small-Angle X-Ray Scattering. III. Derivation of Slit Correction Function” *Journal of Applied Crystallography* **13** 233–243 (1980)
- [147] M. DEUTSCH, M. LUBAN “The Primitive Function for Slit-Height Desmearing in SAXS” *Journal of Applied Crystallography* **20** 179–181 (1987)
- [148] T. GERBER *Small-Angle X-Ray Scattering Programm SAXS100 - Handbuch* Universität Rostock (1991)
- [149] T. GERBER, B. HIMMEL “SAXS100 and SAXS200. A Software Package for PC” *Journal de Physique IV* **3** 523–526 (1993)
- [150] H. G. KRAUTHÄUSER “flood: Ein Programm zur Auswertung von Röntgen-Kleinwinkel Streudaten mittels der ‘Struktur Interferenz-Methode ‘” Dokumentation zum Programm, Universität Köln (1994)
- [151] S. HANSEN, J. S. PEDERSEN “A Comparison of three Different Methods for Analysing Small-Angle Scattering Data” *Journal of Applied Crystallography* **24** 541–548 (1991)
- [152] J. J. MÜLLER, S. HANSEN, G. LUKOWSKI, K. GAST “Multimodal Particle-Size Distribution or Fractal Surface..Nanoparticles...SAXS... Maximum Entropy Methods” *Journal of Applied Crystallography* **28** 774–781 (1995)
- [153] M. A. SINGH, S. S. GHOSH, R. F. S. JR. “A Direct Method of Beam-Height Correction in Small Angle X-Ray Scattering” *Journal of Applied Crystallography* **26** 787–794 (1993)

- [154] D. I. SVERGUN, A. V. SEMENYUK, L. A. FEIGIN “Small-Angle-Scattering-Data Treatment by the Regularization Method” *Acta Crystallographica A* **44** 244–250 (1988)
- [155] A. V. SEMYENUK, D. I. SVERGUN “GNOM – a Program Package for Small-Angle Scattering Data Processing” *Journal of Applied Crystallography* **24** 537–540 (1991)
- [156] A. N. TIKHONOV, V. J. ARSEININ *Solutions of ill-posed Problems* Wiley New York (1977)
- [157] D. AVNIR *The Fractal Approach to Heterogenous Chemistry - Surfaces, Kolloids, Polymers* John Wiley & Sons Chichester New York Brisbane (1989)
- [158] W. C. K. POON, M. D. HAW “Mesoscopic Structure Formation in Colloidal Aggregation and Gelation” *Advances in Colloid and Interface Science* **73** 71–126 (1997)
- [159] T. A. WITTEN, L. M. SANDER “Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon” *Physical Review Letters* **47** 1400–1403 (1981)
- [160] T. A. WITTEN, L. M. SANDER “Diffusion-Limited Aggregation” *Physical Review B* **27** 5686–5697 (1983)
- [161] P. MEAKIN “Diffusion-Controlled Cluster Formation in 2–6-Dimensional Space” *Physical Review A* **27** 1495–1507 (1983)
- [162] M. KOLB, R. BOTET, R. JULLIEN “Scaling of Kinetically Growing Clusters” *Physical Review Letters* **51** 1123–1126 (1983)
- [163] P. MEAKIN “Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation” *Physical Review Letters* **51** 1119–1122 (1983)
- [164] A. HASMY, R. JULLIEN “Percolation in Cluster-Cluster Aggregation Processes” *Physical Review E* **53** 1789–1794 (1996)
- [165] V. A. MARKEL, V. M. SHALEV, E. Y. POLIAKOV, T. F. GEORGE “Numerical Studies of second- and fourth-order Correlation Functions in Cluster-Cluster Ag-

- gregates in Application to Optical Scattering” *Physical Review E* **55** 7313–7333 (1997)
- [166] R. E. MERKLE *Untersuchungen der Kristallisation von Blei-Zirkonat-Titanat und Zirkon-Titan-Oxid, hergestellt nach dem Sol-Gel-Prozeß, mit Differentialthermoanalyse und Röntgenbeugung* Dissertation Universität Stuttgart (1998)
- [167] O. KRATKY “Neues Verfahren zur Herstellung von blendenstreuungsfreien Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen” *Zeitschrift für Elektrochemie* **58** 49–53 (1954)
- [168] D. UNANGST “Zur Verkleinerung der Störstrahlung beim Kratkyschen Blendensystem” *Acta Physica Austriaca* **30** 366–379 (1969)
- [169] N. NAKAMURA, G. GEBEL, P. ALDEBERT “L’octadécanol-1: un composé étalon en diffraction aux petits angles” *Journal of Applied Crystallography* **22** 75–75 (1989)
- [170] V. VAND, A. AITKEN, R. K. CAMPBELL “Crystal Structure of Silver Salts of Fatty Acids” *Acta Crystallographica* **2** 398–403 (1949)
- [171] A. C. FINNEFROCK “SAXS Calibrants” http://bigbro.biophys.cornell.edu/~adam/research/saxs-calibrants/saxs_sphere.html (2000)
- [172] M. JUNG, H. R. FISCHER, A. MEYER “Polymerisation in Lyotropic Liquid Crystalline Phases of DODAB” *HasyLab Jahresbericht* S. 727–728 (1999)
- [173] P. YANG, D. ZHAO, D. I. MARGOLESE, B. F. CHMELKA, G. D. STUCKY “Generalized Synthesis of large-pore mesoporous Metal Oxides with semicrystalline Frameworks” *Nature* **396** 152–155 (1998)
- [174] P. YANG, D. ZHAO, B. F. CHMELKA, G. D. STUCKY “Triblock-Copolymer-Directed Synthesis of large-pore Mesoporous Silica Fibres” *Chemistry of Materials* **10** 2033–2036 (1998)
- [175] D. ZHAO, J. FENG, Q. HUO, N. MELOSH, G. H. FREDERICKSON, B. F. CHMELKA, G. D. STUCKY “Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores” *Science* **279** 548–552 (1998)

- [176] D. ZHAO, Q. HUO, J. FENG, B. F. CHMELKA, G. D. STUCKY “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly ordered, hydrothermally stable, Mesoporous Silica Structures” *Journal of the American Chemical Society* **120** 6024–6036 (1998)
- [177] P. SCHMIDT-WINKEL, W. W. L. JR., D. ZHAO, P. YANG, B. F. CHMELKA, G. D. STUCKY “Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows” *Journal of the American Chemical Society* **121** 254–255 (1999)
- [178] D. ZHAO, P. YANG, B. F. CHMELKA, G. D. STUCKY “Multiphase Assembly of Mesoporous-Macroporous Membranes” *Chemistry of Materials* **11** 1174–1178 (1999)
- [179] P. SCHMIDT-WINKEL, W. W. L. JR., P. YANG, D. I. MARGOLESE, J. S. LETTOW, J. Y. YING, G. D. STUCKY “Microemulsion Templating of Siliceous Mesostructured Cellular Foams with Well-Defined Ultralarge Mesopores” *Chemistry of Materials* **12** 686–696 (2000)
- [180] D. I. SVERGUN “Publikationsliste” <http://www.embl-hamburg.de/ExternalInfo/Research/Sax/dsvteam.html> (2002)
- [181] M.-C. RONZIÈRE, C. BERTHET-COLOMINAS, D. HERBAGE “Comparative Structural Studies of reconstituted and Native Type I and Type II Collagen Fibrils by Low-Angle X-Ray Diffraction” *Biochimica et Biophysica* **916** 381–387 (1987)
- [182] U. REINÖHL *Bestimmung der lokalen Umgebung von Metallatomen in ungeordneten Phasen mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie* Diplomarbeit Universität Stuttgart (1997)
- [183] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, B. P. FLANNERY *Numerical Recipes in Fortran 77 - The Art of Scientific Computing* vol. 1 Cambridge University Press zweite Aufl. (1992)
- [184] H. WEHNES *Fortran 77* Carl Hanser Verlag siebte Aufl. (1992)

Lebenslauf

Björn Alfred Schmid

geb. am 21.12.1968 in Nürtingen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schulbesuch

1974 - 1979 Grundschule Neckartailfingen

1979 - 1988 Gymnasium Neckartenzlingen

09.05.1988 Abitur

01.10.88 - 31.12.89 Wehrdienst

Studium

1989 - 1996 Studium Chemie (Diplom) Universität Stuttgart

11.01.96 Diplom

Thema: Thermoanalytische und infrarotspektroskopische Untersuchungen an thermoplastischen Polyurethanen

Promotion

01.03.96 - 28.02.01 Promotion am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

Berufstätigkeit

seit 01.07.2001 Angestellter im Bereich Werkstoffentwicklung bei Fa. MANN+HUMMEL GmbH, Ludwigsburg