

S Ú B O R N Ý R E F E R Á T

Rozptyl röntgenového žiarenia pod malými uhlami (I) Spojitý rozptyl v zriadených systémoch

L. ULICKÝ

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

OBSAH

Úvod	449
1. Rozptyl röntgenového žiarenia pod malými uhlami	450
2. Metódy riešenia rozptylových kriviek	451
2.1. Rozptyl v zriadených systémoch	451
2.1.1. Guinierovo priblíženie	452
2.1.2. Kratkyho priblíženie	453
2.2. Určenie základného typu tvaru čiaštočiek	453
2.3. Guľovité alebo korpuskulárne čiaštočky	454
2.3.1. Polomer rozptyľujúceho objektu	454
2.3.2. Určenie polomeru rozptyľujúceho objektu	455
2.4. Tyčinky	457
2.5. Platničky	458
2.6. Vedľajšie maximá	460
3. Polydisperzné systémy	460
4. Stanovenie molekulovej váhy	461
4.1. Invariant	462
5. Malouhlový rozptyl v zriadených roztokoch vláknitých makromolekúl, vytvárajúcich kľbká	463
5.1. Štatistický model vláknitej makromolekuly	464
5.2. Stanovenie perzistentnej dĺžky	465
Súhrn	467

Úvod

Rozptyl pod malými uhlami je difúzny interferenčný efekt na hraničných povrchoch útvarov, ktoré sú veľké vzhľadom na dĺžku použitého žiarenia a sú rozložené v prostredí s inou rozptyľujúcou schopnosťou. Podľa charakteru malouhlového diagramu rozlišujeme rozptyl nespojité (diskrétny — malouhlovú difrakciu), ktorý sa vyznačuje prítomnosťou interferenčných maxim, a rozptyl spojitý (difúzny) s maximom intenzity v bode (000).

V referáte sa hovorí o spojitom rozptyle v zriadených roztokoch makromolekúl a o spôsobe určenia tvaru a veľkosti rozptyľujúcich objektov.

Ak prechádza úzky zväzok lúčov viditeľného svetla cez prostredie, v ktorom sú rozptýlené drobné nepriehľadné čiaštočky, vzniká okolo zväzku prstenec difraktovaného žiarenia. Tento úkaz je známy z prírody ako kruhy okolo mesiaca alebo okolo žiarovky svietiacej v hmle. V obidvoch prípadoch sú rozptyľujúcimi objektmi kvapôčky vody.

Intenzita rozptýleného svetla má maximálnu hodnotu v smere dopadajúceho zväzku a s rastúcim uhlom rozptylu klesá. Nulovú hodnotu nadobudne pri uhle

$$2\theta = \frac{\lambda}{d}, \quad (1)$$

kde λ = vlnová dĺžka svetla,
 d = stredný priemer čiaščiek.

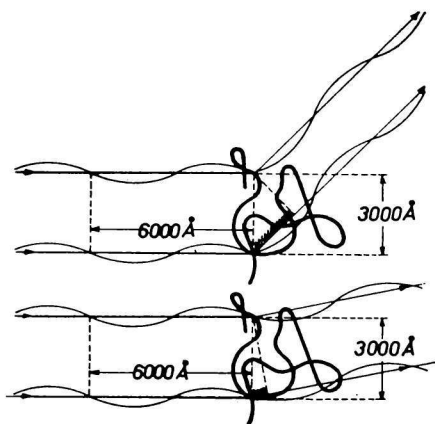
Uhol rozptylu a veľkosť rozptyľujúceho objektu sú teda navzájom v recipročnom vzťahu.

Závislosť intenzity rozptýleného svetla od uhla rozptylu názorne vidieť na obr. 1 [1]. Na častici, napríklad vláknitej makromolekule, stočenej do kľbka o priemere približne 3000 Å, nastáva rozptyl svetelnej vlny s vlnovou dĺžkou 6000 Å. Dráhový rozdiel, ktorý vzniká v určitom smere medzi vlnami rozptýlenými dvoma rôznymi bodmi, je tým menší, čím menší je uhol rozptylu. Smerom k menším uhlom sa teda jednotlivé vlny stretávajú stále viac a viac vo fáze, intenzita rozptylu stúpa.

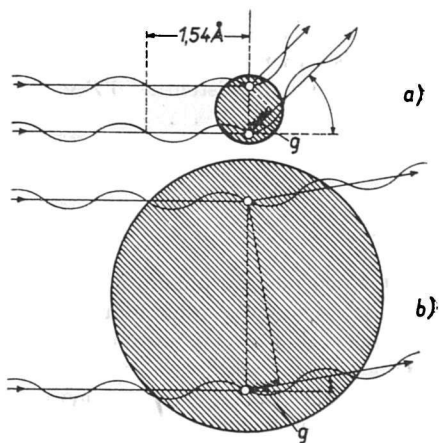
Na obr. 2 je názorne ilustrovaný recipročný vzťah medzi veľkosťou rozptyľujúceho objektu a uhlom rozptylu. Žiarenie s vlnovou dĺžkou 1,54 Å dopadá na atóm, ktorého rozmery sú rádovo zhodné s vlnovou dĺžkou (obr. 2a). Pri uhle, napríklad 45° sa vlny rozptýlené na dvoch bodoch stretávajú s určitým dráhovým rozdielom g . Pri niekoľkonásobnom zväčšení rozptyľujúceho objektu (obr. 2b) sa analogickým spôsobom rozptýlené vlny stretávajú v rovnakom fázovom posune pri značne menších uhlloch.

1. Rozptyl röntgenového žiarenia pod malými uhlami

V súhlase s uvedeným dochádza k rozptylu röntgenového žiarenia pod malými uhlami pri jeho prechode cez systémy tvorené čiaščkami alebo nehomogenitami koloidných



Obr. 1. Rozptyl viditeľného svetla na vláknitej makromolekule, stočenej do kľbka. Podľa [1].



Obr. 2. Rozptyl röntgenového žiarenia na atóme (a) a na čiaščke o veľkých rozmeroch v porovnaní s vlnovou dĺžkou. Podľa [1].

dimenzií ako dôsledok rozdielu elektrónových hustôt medzi dispergovanou fázou a disperzným prostredím. Tento rozptyl sa prvýkrát pozoroval už v tridsiatych rokoch [2—6]. Ide o jav kvalitatívne odlišný od bežnej Laueho difrakcie röntgenového žiarenia v kryštalických látkach, používanej na štúdium štruktúry látky. Charakter malouhlových difrakčných diagramov nezávisí od vnútornej výstavby rozptyľujúcich objektov, ani od prostredia, v ktorom sú rozptýlené. Objekty i prostredie môžu byť amorfné alebo kryštalické, jednotlivé čiastočky môžu byť tvorené jedinou makromolekulou, micelou, kryštálom alebo viacerými kryštálmi mozaikového bloku.

Intenzita malouhlového rozptylu je úmerná štvorcovej rozdielu elektrónových hustôt čiastočiek a prostredia, v ktorom sú rozptýlené. Platí preň tzv. Babinetova teoréma, to znamená, že rozptyľový diagram sa nemení, ak sa disperzné prostredie a disperzná fáza vymenia. Nie je teda možné len na základe malouhlového difrakčného obrazu jednoznačne rozhodnúť, či je rozptyl spôsobený časticami alebo vnútornými dutinami (pórami) vzorky.

Interpretácia rozptyľových kriviek poskytne pre zriadené systémy údaje o veľkosti a tvare častíc rozptýlených v disperznom prostredí. Umožní zistiť, či je systém monodisperzný alebo polydisperzný. Pre zriadené systémy s čiastočkami rovnakého tvaru, ale rôznej veľkosti poskytne informácie o štatistike veľkosti čiastočiek. V takomto prípade nie je však možné určiť súčasne tvar čiastočiek. V zriadených roztokoch vláknitých makromolekúl štatistického tvaru poskytne metóda priamo stupeň zvinutia makromolekuly. V metalurgii umožní sledovať starnutie zliatin a zisťovať mikrotrhlky vznikajúce v kovoch pri plasticom tvárnení. Pri husto usporiadaných systémoch (práškoch, géloch a pod.) možno pomocou rozptylu röntgenového žiarenia pod malými uhlami zistiť veľkosť fázového rozhrania medzi disperzným prostredím a dispergovanou fázou (merný povrch).

2. Metódy riešenia rozptyľových kriviek

Pri teoretickom spracúvaní röntgenového rozptylu pod malými uhlami, ktoré sa začalo súčasne A. Guinierom [7—10], O. Kratkym [11—14] a R. Hosemannom [15—18], sa zistilo, že spätné úvahy o povahe rozptyľujúcich objektov z malouhlových diagramov sú spojené so značnými ťažkosťami. S pomerne priaznivými výsledkami možno exaktne riešiť len osobitný prípad tzv. zriadených systémov. Iba v takomto systéme je možné podľa A. Guiniera [10] považovať rozptyl na jedinej čiastočke za nezávislý od ostatných čiastočiek. Pri husto usporiadaných systémoch je kvantitatívna interpretácia značne skomplikovaná tým, že v dôsledku malej vzdialenosti medzi čiastočkami dochádza k interferencii jednotlivých rozptýlených vln. Difrakčný efekt v tomto prípade teda závisí predovšetkým od usporiadania čiastočiek, kým vplyv tvaru má len druhoradý význam. Pre husto usporiadané systémy nie je vhodná Guinierova teória. Podľa R. Hosemanna [15—18] je však možné zanedbať vzájomné interferenčné pôsobenie do tým väčšej hustoty systému, čím viac sú jednotlivé čiastočky rôzne čo do veľkosti. Opačného názoru je G. Porod, ktorý v široko koncipovanej práci [19, 20] rieši rozptyl husto usporiadaných systémov s prihliadnutím na medzičastkové interferenčné pôsobenie. V práci [25] aplikuje G. Porod svoju teóriu na rozptyl v celulóze. Možnosti použitia tejto teórie pri rozptyle v práškoch a géloch sa rozoberajú v práci [26].

2.1. Rozptyl v zriadených systémoch

Pri dopade röntgenového žiarenia na látku dostanú sa elektróny atómov, zasiahnuté elektromagnetickým poľom, do vynútených oscilácií. Tým sa samy stávajú zdrojom elektromagnetického žiarenia. Pretože vynútené oscilácie majú rovnakú frekvenciu

ako dopadajúce röntgenové žiarenie, má aj produkované žiarenie tú istú frekvenciu a tým i vlnovú dĺžku. Ide o koherentný rozptyl. Ak sú vzdialenosti medzi zasiahnutými časticami v porovnaní so vzdialenosťami medzi bodmi vnútri čiaštočiek veľké (zriadené systémy), vzniká výsledný rozptyl ako súčet jednotlivých rozptýlených vln.

Predpokladá sa, že amplitúda rozptýlenej vlny z každého objemového elementu, v ktorom je rovnomerne rozdelená elektrónová hustota, je tomuto elementu úmerná a nezávisí od smeru. Sčítavanie rozptýlených vln vedie k výslednej amplitúde, ktorej štvorec dáva intenzitu malouhlového rozptylu. Pretože ide o rozptyl pod veľmi malými uhlami, nie je pri teoretickom spracúvaní potrebné prihliadať na Comptonov (nekoherentný) rozptyl, ani na vplyv polarizácie. Pre zjednodušenie sa neuvažuje ani vplyv absorpcie.

2.1.1. Guinierovo priblíženie

Podľa A. Guiniera [10, 21] tvar rozptylovej krivky nezávisí v prvom priblížení od tvaru rozptyľujúcich čiaštočiek a vo vnútornej oblasti rozptylových uhlov možno ju považovať za Gaussovu krivku. Musí však byť splnená požiadavka, že rozmery rozptyľujúcich čiaštočiek v porovnaní s vlnovou dĺžkou žiarenia sú vo všetkých smeroch konečné. Pritom lineárny rozmer L možno z hľadiska použitej experimentálnej techniky považovať za nekonečne veľký vtedy, ak je minimálne taký veľký ako najväčšia Braggova veličina:

$$d_{\max} = \frac{\lambda}{2\vartheta_{\min}} \quad (2)$$

(ϑ_{\min} je najmenší zaregistrovateľný uhol), daná experimentálnou technikou. Pre nekonečne veľký rozmer platí teda nerovnosť

$$L \geq \frac{\lambda}{2\vartheta_{\min}}. \quad (3)$$

Guinierov výpočet rozptylu v zriadených systémoch je analogický výpočtu difrakcie na plynch. Ak normujeme vo výslednej rovnici rozptyl pre uhol $\vartheta = 0$ jedničkou, platí pre rozptylovú funkciu Φ vzťah

$$\Phi \sim \exp \left[-\frac{(\hbar R)^2}{3} \right], \quad (4)$$

ktorý sa nazýva Guinierovým priblížením rozptylovej krivky. R je veličina charakterizujúca určitým spôsobom veľkosť rozptyľujúcich objektov a \hbar je definované pre malé uhly vzťahom*

$$\hbar = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta = \frac{4\pi}{\lambda} \vartheta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{m}{a}. \quad (5)$$

* Pri meraní malouhlového rozptylu sa používa technika na priechod (pozri II. časť tohto referátu v nasledujúcom čísle *Chem. zvesti*). Ak vzdialenosť medzi preparátom a registračnou rovinou je a a vzdialenosť meraného bodu rozptylu od ťažiska primára je m , rozptylový uhol je daný ako $\text{tg } 2\vartheta = \frac{m}{a}$. Pre veľmi malé uhly však platí $\text{tg } 2\vartheta =$

$$= \sin 2\vartheta = 2\vartheta = \frac{m}{a}.$$

Rozsah platnosti Guinierovho priblíženia (Guinierova časť rozptylovej krivky) je podľa tvaru čiaščočiek rôzny. Pre $hR < 1$ je odchýlka rozptylových kriviek od Guinierovho priblíženia aj pre nepriaznivé prípady menšia než 3 %. V širokej oblasti rozptylu vyhovuje však priblíženie (4) len pre tzv. guľovité alebo korpuskulárne čiaščočky, čiže také, ktorých tvar sa veľmi nelíši od guľovitého, resp. kokkovitého tvaru. Pre rotačný elipsoid platí priblíženie (4), ak pomer hlavnej osi ku vedľajšej je menší než 2,5. Veľké odchýlky od Guinierovho priblíženia vykazujú rozptylové krivky pri vysokých hodnotách hR , t. j. pre čiaščočky s rozmermi v jednom alebo dvoch smeroch extrémne veľkými (tyčinky alebo platničky). Pre $hR > 2,6$ je priebeh rozptylových kriviek vo vonkajšej časti približne úmerný $1/\theta^2$, pre $hR > 1,4$ je úmerný $1/\theta$ [27].

2.1.2. Kratkyho priblíženie

O. Kratky [13, 22] pokračoval v teórii rozptylu v zriedených systémoch a riešil prípad rozptylu na aglomerátoch guľovitých čiaščočiek. Výsledné vzťahy jeho teórie zodpovedajú Debyeovým vzťahom pre rozptyl na molekulách plynu. Každý intramolekulovej vzdialenosti d_{ik} medzi dvoma atómami s atómovými faktormi f_i, f_k prislúcha

časť intenzity $f_i f_k \frac{\sin(d_{ik}h)}{d_{ik}h}$. Ak použijeme za základ výpočtu vzťah pre štruktúrny faktor homogénne vyplnenej gule s polomerom r :

$$F_g = 3 \frac{\sin(rh) - rh \cos(rh)}{(rh)^3},$$

dostaneme pre útvar tvorený z n rovnako veľkých guľ pre rozptylovú funkciu vzťah

$$\Phi \sim F_g^2 \sum_1^n \sum_1^n \frac{\sin(d_{ik}h)}{d_{ik}h}.$$

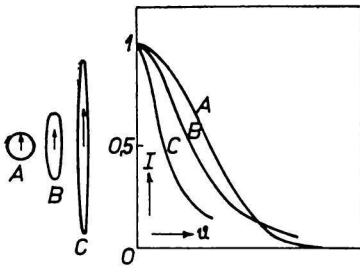
Kratkyho priblíženie má veľký praktický význam, pretože v prírode sa často vyskytujú agregáty guľovitých čiaščočiek (napríklad pri bielkovinách). Na jeho základe možno v prvom priblížení riešiť rozptylové krivky aj pre iné tvarové typy, ktoré sa dajú aproximovať z guľovitých agregátov.

Vychádzajúc z Kratkyho teórie na širšej teoretickej základni, pokračoval v riešení rozptylu v zriedených systémoch G. Porod [23, 24].

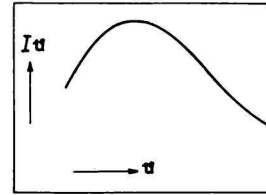
2.2. Určenie základného typu tvaru čiaščočiek

Rozptylové krivky získané experimentálne (obr. 3) sa interpretujú jednak porovnávaním s krivkami získanými teoreticky, jednak grafickým vyhodnotením priebehu. Prí predbežnom zisťovaní tvaru čiaščočiek sa graficky zobrazuje závislosť súčinu $I\theta$ od θ , kde I je intenzita v bode danom uhlom θ , resp. Im od m , kde m je vzdialenosť merného bodu od ťažiska primára. V prípade guľovitých čiaščočiek vykazuje krivka maximum (obr. 4). Strmosť pravej vetvy krivky umožňuje odhad stupňa deformácie. Čím menej strmý je priebeh krivky v tejto oblasti uhlov, tým väčšie sú odchýlky čiaščočiek od guľovitého tvaru. V prípade tyčíniek alebo platničiek je maximum posunuté k extrémne malým uhlom, takže grafické zobrazenie závislosti $I\theta$ od θ je monotónne klesajúca krivka (obr. 5). Údaj o tvare čiaščočiek v takomto prípade poskytne grafická závislosť

$I\theta^2$ od θ , ktorá pre tyčinky predstavuje krivku s maximom, pre platničky monotónne klesajúcu krivku.

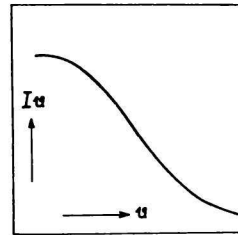


Obr. 3. Rozptylové krivky $I = f(\theta)$ zriedených roztokov čiaščiek s rovnakým objemom: A. guľovitých, B. elipsoidov s rôznym pomerom polosí. Vľavo sú príslušné čiaščičky so zakresleným polomerom rozptyľujúceho objektu R .



Obr. 4. Grafické schematické zobrazenie závislosti $I\theta = f(\theta)$ pre guľovité čiaščičky.

Obr. 5. Grafické schematické zobrazenie závislosti $I\theta = f(\theta)$ pre tyčinky alebo platničky.



2.3. Guľovité alebo korpuskulárne čiaščičky

Pod guľovitými alebo korpuskulárnymi čiaščičkami rozumieme taký tvarový typ, ktorého rozmery ani v jednom smere nespĺňajú nerovnosť (3). Čiaščička má teda vo všetkých smeroch konečnú veľkosť.

2.3.1. Polomer rozptyľujúceho objektu

Veľkosť rozptyľujúcich čiaščiek charakterizuje veličina R zo vzťahu (4), ktorá je definovaná ako odmocnina strednej hodnoty štvorcov vzdialeností všetkých objemových elementov čiaščičky od ťažiska:

$$R^2 = \frac{\int r^2 dv_r}{v}, \quad (6)$$

kde dv_r je diferenciál objemového elementu vzdialeného o r od ťažiska. Pre prípad, že sú čiaščičky zložené len z jedného druhu atómov, je R presne ekvivalentné polomeru zotrvačnosti čiaščičky. Pre čiaščičky tvorené viacerými druhmi atómov je R len aproximatívne ekvivalentné polomeru zotrvačnosti, pretože atómové číslo je aproximatívne úmerné atómovej váhe. V nemeckej literatúre sa pre R používa výraz „Stromassenradius“ — polomer rozptyľujúceho objektu. Aby nedošlo k stotožňovaniu veličiny R s polomerom inercie, budeme v ďalšom používať preklad nemeckého názvu.

2.3.2. Určenie polomeru rozptyľujúceho objektu

Rovnicu (4) možno písať aj v tvare

$$\ln I = \ln N n^2 I_e - \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R^2 \vartheta^2, \quad (7)$$

- kde I = intenzita rozptyľu v smere danom uhlom ϑ ,
- I_e = intenzita difraktovaná jediným elektrónom,
- N = počet častíček,
- n = rozdiel medzi počtom elektrónov v častíčke a v rovnakom objeme disperzného prostredia.

$$I_e = -\frac{I_0 e^4}{r^2 m^2 c^4} = 7,9 \cdot 10^{-26} \frac{I_0}{r^2},$$

- pričom I_0 = intenzita dopadajúceho primárneho žiarenia,
- r = vzdialenosť preparátu od registračnej roviny,
- e = náboj elektrónu,
- m = hmotnosť elektrónu,
- c = rýchlosť svetla.

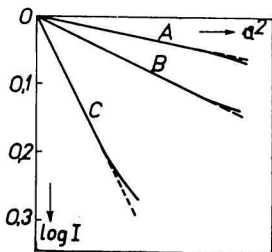
$\frac{e^4}{m^2 c^4} = T$ je známy Thomsonov faktor z klasickej teórie rozptyľu röntgenového žiarenia. Jeho číselná hodnota je uvedená v absolútnej sústave.

Pri grafickom zobrazovaní závislosti $\ln I$ od ϑ^2 (Guinierovo zobrazenie rozptyľovej krivky) dostaneme v uhlovom intervale, v ktorom funkcia $I = f(\vartheta)$ má charakter Gaussovej krivky, priamku (obr. 6). Sklon priamky (obr. 7) dáva hodnotu R :

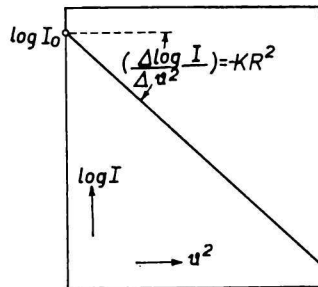
$$R = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{3}{\log e} \left| \frac{d \log I}{d \vartheta^2} \right|_{\vartheta \rightarrow 0}} \quad (8a)$$

pre žiarenie medzi $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.
Pre R vyjadrené v \AA platí:

$$R = 0,322 \sqrt{\frac{\Delta \log I}{\Delta \vartheta^2}}. \quad (8b)$$



Obr. 6. Guinierovo zobrazenie rozptyľových kriviek z obr. 3.



Obr. 7. Určenie polomeru rozptyľujúceho objektu zo smernice Guinierovho zobrazenia rozptyľovej krivky.

Vzťahy medzi R a rozmermi niektorých dôležitých pravidelných telies [27]:

Guľa (polomer r)
$$R = \sqrt{\frac{3}{5}} r$$

Dutá guľa (polomery r_1, r_2)
$$R = \sqrt{\frac{3}{5} \cdot \frac{r_2^5 - r_1^5}{r_2^3 - r_1^3}}$$

Elipsoid (polosi a, b, c)
$$R = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2}{5}}$$

Pravouhlý hranol (hrany A, B, C)
$$R = \sqrt{\frac{A^2 + B^2 + C^2}{12}}$$

Eliptický valec (polosi a, b ; výška h)
$$R = \sqrt{\frac{a^2 + b^2}{4} + \frac{h^2}{12}}$$

Dutý valec (polomery r_1, r_2 ; výška h)
$$R = \sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2}{2} + \frac{h^2}{12}}$$

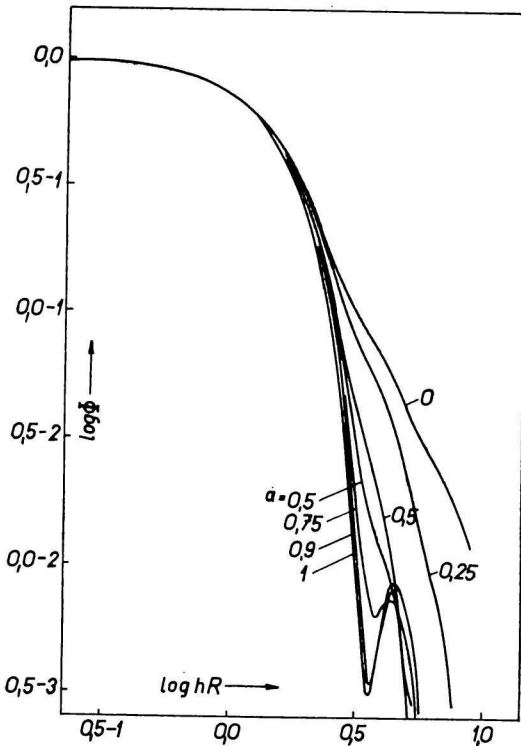
V praxi sa často experimentálne získané rozptylové krivky — v dvojitom logaritmiccoma zobrazení ($\log I$ oproti $\log \vartheta$, resp. $\log m$) — porovnávajú s teoretickými krivkami v zobrazení $\log \Phi$ oproti $\log hR$ (na obr. 8 je

teoretická rozptylová krivka hranolu s pomerom hrán $a : 1 : 1$ podľa [27]). Ak sa krivky vo vnútornej, Guinierovej oblasti kryjú, dostaneme R pomocou hodnoty ϑ^* , ktorá je daná nulovou hodnotou teoretickej stupnice $\log hR$ podľa (5):

$$R = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\lambda}{\vartheta^*}, \quad (9a)$$

resp. pre žiarenie medi:

$$R = 0,123 \frac{1}{\vartheta^*}, \quad (9b)$$



Obr. 8. Teoretická rozptylová krivka pravouhlých hranolov s pomerom hrán $a : 1 : 1$.

2.4. Tyčinky

Pod tyčinkou rozumieme čiastočku, ktorej jeden rozmer je v porovnaní s vlnovou dĺžkou nekonečne veľký. Vo všeobecnosti je to hranol alebo valec s ľubovoľným konečným prierezom a s dĺžkou danou nerovnosťou (3). Súčasne s dĺžkou čiastočky sa aj polomer rozptyľujúceho objektu R stáva veľmi veľkým oproti vlnovej dĺžke. Guinierova časť rozptylovej krivky sa v dôsledku toho posúva do oblasti nemerateľne malých rozptylových uhlov.

Podľa G. Poroda [28] je tvar rozptylovej krivky tyčieniek určený dvoma faktormi. Intenzita rozptylu $I = I_h \cdot I_q$. Faktor dĺžky I_h , tzv. Lorentzov faktor sa rovná $1/\theta$. Faktor prierezu I_q je potom reprezentovaný súčinom intenzity a rozptylového uhla:

$$I_q = I\theta. \quad (10)$$

V práci [28] G. Porod ukázal, že rozptylová funkcia hranolov s rastúcou dĺžkou l sa asymptoticky rovná výrazu

$$\Phi = \frac{\pi}{hl} \Phi_q \quad (l \rightarrow \infty, h > 0), \quad (11)$$

kde Φ_q je funkciou prierezu hranola, pre malé uhly určenou analogickým exponenciálnym vzťahom ako (4):

$$\Phi_q \sim \exp\left[-\frac{(hR_q)^2}{2}\right], \quad (12)$$

kde R_q je polomer rozptyľujúceho prierezu. Pre $hR_q < 1$ platí priblíženie (12) s maximálnou chybou 2,5 %.

Elipsoidy s polosami a, b, c , z ktorých jedna je vzhľadom na vlnovú dĺžku nekonečne dlhá, majú rovnaký charakter rozptylových kriviek ako hranoly [27–29]. Rozptylová funkcia Φ je určená vzťahom

$$\Phi = \frac{0,6 \pi}{hc} \Phi_q \quad (c \rightarrow \infty, h > 0). \quad (13)$$

Funkcia prierezu Φ_q pre malé uhly je vyjadrená vzťahom

$$\Phi_q \sim \exp\left[-\frac{15}{14} \cdot \frac{(hR_q)^2}{2}\right]. \quad (14)$$

Z porovnania (12) a (14) vyplýva, že v prípade rovnakého priebehu rozptylových kriviek hranolov a elipsoidov platí pre ich polomery rozptyľujúcich prierezov vzťah

$$R_{q \text{ el}} = \sqrt{\frac{14}{15}} R_{q \text{ hr}} \approx 0,97 R_{q \text{ hr}}. \quad (15)$$

Spojením vzťahov (10) a (12) a po úprave dostaneme rovnicu

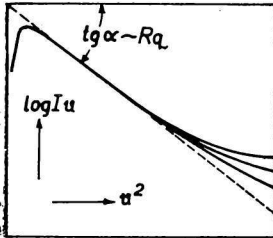
$$(I\theta) = (I\theta)_0 - \frac{16\pi^2}{2\lambda^2} R_q^2 \theta^2. \quad (16)$$

Z nej po logaritmovaní možno graficky zistiť veličinu R_q zo vzťahu

$$R_q = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\log e} \left| \frac{d \log(I\vartheta)}{d\vartheta^2} \right|_{\vartheta \rightarrow 0}}, \quad (17a)$$

resp. pre žiarenie medi:

$$R_q = 0,263 \sqrt{\frac{\Delta \log(I\vartheta)}{\Delta\vartheta^2}}, \quad (17b)$$



Obr. 9. Guinierovo zobrazenie rozptylovej krivky tyčínok a grafické určenie polomeru rozptyľujúceho prierezu R_q .

kde $\frac{\Delta \log I\vartheta}{\Delta\vartheta^2}$ je s mernica Guinierovho zobrazenia $\log(I\vartheta) = f(\vartheta^2)$ (obr. 9).

Vzťahy medzi R_q a rozmermi prierezov niektorých dôležitejších tvarov:

Kruh (polomer r , prierez $q = \pi r^2$)
$$R_q = \sqrt{\frac{r^2}{2}}$$

Elipsa (polosi a, b , prierez $q = a \cdot b \cdot \pi$)
$$R_q = \sqrt{\frac{a^2 + b^2}{4}}$$

Pravouhlý rovnobežnosten

(strany A, B , plocha $q = A \cdot B$)
$$R_q = \sqrt{\frac{A^2 + B^2}{12}}$$

Podobne ako pri guľovitých častočkách polomer rozptyľujúceho prierezu sa zisťuje aj porovnávaním experimentálnych kriviek s teoretickými v dvojnásobnom logaritmickom zobrazení.

2.5. Platničky

Platničkami sa nazývajú častočky, ktoré majú vzhľadom na vlnovú dĺžku nekonečne veľké rozmery podľa nerovnosti (3) v dvoch smeroch. Dvojnásobne nekonečne pretiahnuté telesá dávajú rozptyľovú krivku, ktorej charakter je určený Lorentzovým (platničkovým) faktorom I_p a faktorom hrúbky I_d . Intenzita rozptyľu $I = I_p \cdot I_d$. Faktor I_p je daný výrazom $1/\vartheta^2$. Faktor hrúbky možno potom vyjadriť rovnicou

$$I_d = I\vartheta^2. \quad (18)$$

Rozptyľová funkcia hranola o hrúbke d , ktorého prierez narastá v dvoch smeroch do

nekonečna, je podľa [28] asymptoticky vyjadrená vzťahom

$$\Phi = \frac{2\pi}{Fh^2} \Phi_d \quad (F \rightarrow \infty^2, h > 0), \quad (19)$$

kde funkcia hrúbky hranola

$$\Phi_d = \left[\frac{\sin\left(\frac{hd}{2}\right)}{\frac{hd}{2}} \right]^2 \quad (20)$$

je definovaná podobne ako (4) exponenciálnym priblížením:

$$\Phi_d \sim \exp[-(hR_d)^2]. \quad (21)$$

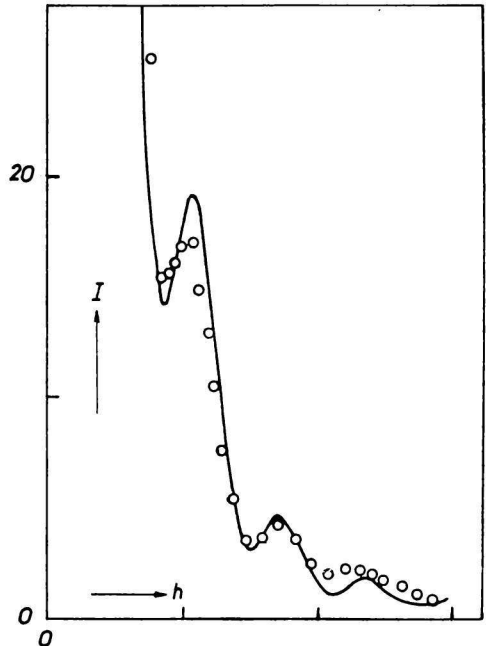
P. W. Schmidt a R. Hight [30] zistili pre rozptylovú funkciu eliptických valcov a elipsoidov, ktorých dĺžka a jedna hlavná polos, resp. dve eliptické polosy narastajú do nekonečna, vzťahy:

eliptický valec s polosami a, b a dĺžkou $l \rightarrow \infty$, pre $h > 0$:

$$\Phi = \frac{32}{3} \cdot \frac{1}{b \cdot l \cdot h^2} \exp\left[-\left(\frac{16}{15}\right) h^2 \left(\frac{a^2}{4}\right)\right], \quad (22)$$

elipsoidy s polosami $a, b \rightarrow \infty, c \rightarrow \infty$, pre $h > 0$:

$$\Phi = \frac{9}{4} \cdot \frac{1}{b \cdot c \cdot h^2} \exp\left[-\left(\frac{10}{9}\right) h^2 \left(\frac{a^2}{5}\right)\right]. \quad (23)$$



Obr. 10. Vonkajšia časť rozptylovej krivky 13 % roztoku mozaikového vírusu s vedľajšími maximami. Podľa [50].

Pri praktickom riešení hodnoty polomeru rozptyľujúceho objektu R_d sa opäť používa Guinierovo zobrazenie $\log(I\theta^2)$ oproti θ^2 . Pre R_d potom pri $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ platí:

$$R_d = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{1}{\log e} \left| \frac{d \log(I\theta^2)}{d\theta^2} \right|_{\theta \rightarrow 0}} = 0,186 \sqrt{\frac{\Delta \log(I\theta^2)}{\Delta \theta^2}}. \quad (24)$$

Pri porovnávaní experimentálnych kriviek s teoretickými sa i v tomto prípade používa dvojnásobné logaritmické zobrazenie.

Rozptyľové funkcie rozličných typov tvaru čiaštočiek zriedených systémov sa počítali v prácach [10, 13, 27, 28, 30—40, 54]. Rozptyľové funkcie rozličných tvarových typov sú tabelované v [49].

2.6. Vedľajšie maximá

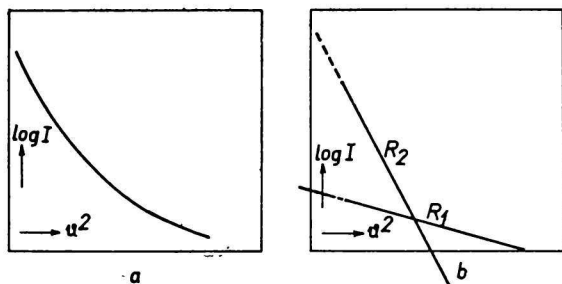
Uvedené praktické interpretácie rozptyľových kriviek boli obmedzené len na hlavné maximum. Podľa všeobecného pravidla rozptyľové krivky symetrických telies majú však i vedľajšie maximá. Tieto sú síce oproti hlavnému maximu málo intenzívne, ale ich poloha a relatívna intenzita je presne definovaná a možno teda pomocou nich kontrolovať a sprecizňovať výsledky získané z hlavného maxima. Na obr. 10 je vonkajšia časť rozptyľovej krivky 13 % roztoku mozaikového vírusu turnip yellow podľa [50]. Vedľajšie maximá umožnili upresniť, že rozptyľujúce čiaštočky majú tvar dutých gúl.

3. Polydisperzné systémy

V prípade zriedeného systému čiaštočiek rovnakého tvaru (gúl alebo korpuskúl), ale rôznej veľkosti je graf závislosti $\log I$ od θ^2 zostupná krivka, ktorá sa interpretuje metódou dotyčníc. V najjednoduchšom prípade dvojakej veľkosti čiaštočiek so zodpovedajúcimi polormi R_1 a R_2 je výsledná krivka Guinierovho zobrazenia výslednicou dvoch priamok s rozličným sklonom (obr. 11).

Rozptyľové krivky polydisperzných systémov čiaštočiek rovnakého tvaru s určitou štatistikou veľkostí riešili C. G. Shull a L. C. Roess [41] pomocou hypergeometrických radov. Na rovnakom základe uvádza R. Hosemann v prácach [42, 43] metódu na približné určenie stupňa polydisperzity. Analýzou spojitého rozptyľu pod malými uhlami v polydisperzných amorfných koloidných systémoch sa zaoberali R. Hosemann a spolupracovníci v práci [44]. Experimentálne boli Hosemannove teórie overené v prácach [45, 46].

V poslednom čase sa problému rozptyľových kriviek polydisperzných systémov venovali P. Mittelbach a G. Porod [47, 48]. Uvádzajú tri metódy využitia malouhľového rozptyľu:



Obr. 11. Guinierovo zobrazenie rozptyľovej krivky polydisperzného systému (a). Krivka je v prípade dvojakej veľkosti čiaštočiek rovnakého tvaru výslednicou dvoch priamok s rozličným sklonom (b).

1. Interpretácia pomocou teoretických rozptylových kriviek, ktoré sa vypočítali elektronickým počítačom až k relatívne veľkým uhlom na základe predpokladu určitého typu rozdeľovacej funkcie. Pri relatívne nízkej polydisperzite majú tieto krivky charakteristické vedľajšie maximá.

2. Priamy výpočet relatívneho váhového zastúpenia (tzv. rozdelenie hmotností) jednotlivých guľovitých častíc systému pomocou Roesseho metódy.

3. Metóda umožňujúca pomocou určitých charakteristík, odvodených z rozptylovej krivky, priamo určiť anizometriu i stupeň polydisperzity pre určitý model.

4. Stanovenie molekulovej váhy

V smere nulového rozptylového uhla sa amplitúdy vln jednotlivých kmitajúcich elektrónov sčítavajú. Výsledná amplitúda A je priamo úmerná prežarovanému objemu, resp. pri známej hustote vzorky ρ molekulovej váhe častíc:

$$a_0^2 \sim M^2. \quad (25)$$

Pretože intenzita je úmerná štvorcu amplitúdy $i_0 \sim a_0^2$, platí pre n častíc pre celkovú intenzitu pri $\vartheta = 0$ rovnica

$$I_0 = ni_0 \sim na_0^2 \sim nM^2. \quad (26)$$

Podľa tohto vzťahu by bolo možné stanoviť relatívnu molekulovú váhu analogicky ako pri metóde rozptylu svetla. Rozptyl röntgenového žiarenia jedným elektrónom je však známy [51], preto možno použiť absolútnu metódu, podľa ktorej

$$I_0 = kM, \quad (27a)$$

kde

$$k = \frac{4,76 \cdot P_0 \cdot (\Delta z)^2 \cdot c \cdot D}{10^2 \cdot r^2}.$$

Význam jednotlivých symbolov v konštante k :

P_0 = integrálna primárna intenzita (energia na cm dĺžky primára),

D = hrúbka preparátu v cm,

(Δz) = rozdiel elektrónových hustôt medzi disperznou fázou a disperzným prostredím,

r = vzdialenosť preparát—registračná rovina,

c = koncentrácia v g/cm³ roztoku.

Rozdiel elektrónových hustôt:

$$\Delta z = \left(\frac{\sum Z}{\sum A} \right)_1 - \rho_2 \cdot \bar{v}_1,$$

kde Z = protónové číslo,

A = atómová váha,

ρ = hustota,

\bar{v} = parciálny objem.

Indexom 1 sa označuje disperzná fáza (rozpustená látka), indexom 2 disperzné prostredie (rozpušťač). Ak zavedieme novú veličinu, tzv. rozptylovú schopnosť [52]:

$$S = \frac{4,76 \cdot 10^{-2} \cdot D \cdot c \cdot (\Delta z)^2}{r^2},$$

dostaneme pre molekulovú váhu vzťah

$$M = \frac{I_0}{P_0 S}. \quad (27b)$$

Konštanta $4,76 \cdot 10^{-2}$ je súčin Thomsonovho faktora a Avogadrovej konštanty (v absolútnej sústave).

Takto sa stanovila napríklad molekulová váha α_2 -makroglobulínu [53]. Metódu použila len škola O. Kratkyho, a to najmä za účelom overenia teórie.

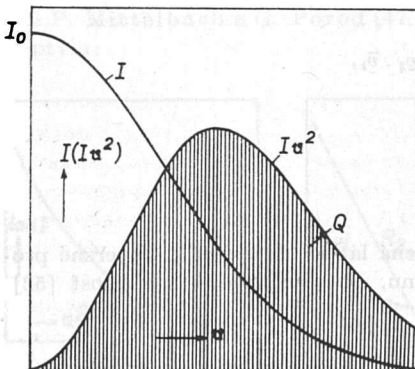
4.1. Invariant

Je zrejmé, že stanovenie molekulovej váhy uvedenou metódou je zafázené mnohými chybami. Môže sa stať, že nie celé množstvo sledovanej látky prispieva k rozptylu v experimentálne sledovanom uhlovom rozmedzí. Aby sa získal správny pomer medzi intenzitou rozptylu a intenzitou primára a aby bola nezávislá kontrola získaných hodnôt absolútnej intenzity, zaviedol G. Porod [19, 21] funkciu zvanú invariant, definovanú vzťahom

$$Q = \int_0^{\infty} I \theta^2 d\theta. \quad (28)$$

Integrál (28) závisí len od intenzity primára a rozptylovej schopnosti vzorky a nie od stupňa disperzity. Má platnosť aj v prípade, keď systém nie je tvorený dvoma fázami s konštantnou elektrónovou hustotou, ale táto ľubovoľne, trvale alebo dočasne kolíše. Ak máme ľubovoľne koncentrovaný roztok častôčiek koloidných rozmerov a tieto sú určitým spôsobom, napríklad deformáciou, agregáciou alebo štiepením modifikované, mení sa rozdelenie intenzity v malouhlovom rozptyle, avšak invariant vyjadrený vzťahom (28) zostáva nezmenený. Treba si uvedomiť, že stanovenie invariantu je obmedzené experimentálnymi hranicami. Ak budú rozptyľujúce častôčky príliš veľké, posúva sa malouhlový rozptyl k nemerateľne malým uhlom. V tejto oblasti bude chýbať ekvivalentná časť rozptylovej krivky a nebude možné splniť podmienku, danú hornou medzou integrálu (28), že krivka invariantu v oblasti najmenších uhlov klesá na nulu. Ak budú častôčky príliš malé, klesne intenzita rozptylu pod hranicu pozorovateľnosti.

Experimentálne možno invariant stanoviť dvoma spôsobmi. V prvom prípade je roz-



Obr. 12. Grafické určenie Porodovho invariantu. Podľa [102].

ptylová krivka určená znečistenou intezitou \tilde{I} s nekonečne dlhým primárom (pozri II. časť referátu). Invariant \tilde{Q}_{exp} je vyjadrený integrálom

$$\tilde{Q}_{\text{exp}} = \int_0^{\infty} \tilde{I} \vartheta d\vartheta \quad (29)$$

a je reprezentovaný plochou pod krivkou $\tilde{I} \vartheta = f(\vartheta)$ v príslušných medziach (obr. 12). Teoretická hodnota $\tilde{Q}_{\text{teor.}}$ ako kontrolná veličina je daná absolútnou intenzitou podľa vzťahu

$$\tilde{Q}_{\text{teor.}} = P_0 D \frac{7,9 \cdot 10^{-50}}{2\pi} \cdot \lambda^3 N_0^2 \cdot r \cdot \varrho^2 \cdot \bar{v}_1 \cdot \bar{v}_2, \quad (30a)$$

resp. pre žiarenie medi:

$$\tilde{Q}_{\text{teor.}} = 1,67 \cdot 10^{-2} \cdot P_0 \cdot D \cdot r \cdot \varrho^2 \cdot \bar{v}_1 \cdot \bar{v}_2. \quad (30b)$$

V rovnici (30) \bar{v}_1 je parciálny objem disperznej fázy, \bar{v}_2 parciálny objem disperzného prostredia.

Podiel $\tilde{Q}_{\text{exp}}/\tilde{Q}_{\text{teor.}}$ je zlomok rozptyľujúcej látky, ktorý neprispieva k pozorovateľnému malouhlovému rozptylu. Jeho hodnota < 1 predstavuje posun intenzity k nemerateľne malým alebo veľkým uhlom v dôsledku prítomnosti veľkých agregátov, resp. veľmi malých čiastočiek.

Ak sa pracuje s intenzitou I zbavenou vplyvu kolimácie (očistenou), experimentálny invariant je definovaný integrálom (28) a jeho hodnota sa zistí ako plocha pod krivkou $I \vartheta^2 = f(\vartheta)$. Teoretická hodnota je určená vzťahom

$$Q_{\text{teor.}} = P_0 D \frac{7,9 \cdot 10^{-50}}{4\pi} \cdot \lambda^3 N_0^2 \cdot r \cdot \varrho^2 \cdot \bar{v}_1 \cdot \bar{v}_2, \quad (31a)$$

resp. pre žiarenie medi:

$$Q_{\text{teor.}} = 8,34 \cdot 10^{-3} \cdot P_0 \cdot D \cdot r \cdot \varrho^2 \cdot \bar{v}_1 \cdot \bar{v}_2. \quad (31b)$$

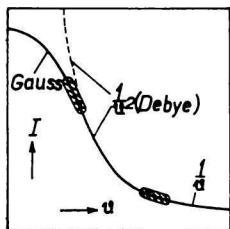
Podiel $Q_{\text{exp}}/Q_{\text{teor.}}$ má presne taký istý význam ako pri \tilde{Q} .

5. Malouhlový rozptyl v zriedených roztokoch vláknitých makromolekúl, vytvárajúcich klbká

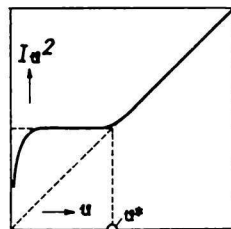
Vláknité molekuly v roztokoch sú osobitným tvarovým typom. Podľa základných prác W. Kuhna a H. Kuhna [55, 56], W. Hallera [57] a iných tvoria v dôsledku voľnej pohyblivosti okolo hlavných väzieb kostry molekuly pohyblivé klbká. Tieto ako celok dávajú rozptyľový efekt pri najmenších uhloch, pretože v porovnaní s vlnovou dĺžkou sú veľmi veľké. Vnútorňa časť rozptyľovej krivky (obr. 13) teda prebieha ako Gaussova krivka. Šírka tejto časti je nepriamo úmerná veľkosti klbka. Pri väčších rozptyľových uhloch sa prejavuje už aj vplyv vnútornej štruktúry klbka a rozptyľová krivka prebieha v zmysle Debyeovej teórie rozptylu svetla [58, 59] podľa $1/\vartheta^2$. Vo vonkajšej časti rozptyľovej krivky ide o rozptyl na jednotlivých lineárnych častiach štatisticky zvinutého reťazca makromolekuly, orientovaných vo všetkých možných smeroch. Podľa

O. Kratkyho a G. Poroda [14, 40, 60] možno na túto časť aplikovať teóriu rozptylu v zriedených plynoch tvorených tenkými tyčinkami; intenzita rozptylu je teda nepriamo úmerná rozptylovému uhlu (krivka prebieha podľa $1/\theta$).

Z hľadiska rozptylu röntgenového žiarenia pod malými uhlami je interesantný prechod medzi Debyeovou $1/\theta^2$ vetvou rozptylovej krivky a vetvou $1/\theta$. Čím dlhšie sú jednotlivé priame časti makromolekuly, tým viac (v zmysle reciprocity) sa k menším uhlom posúva $1/\theta$ vetva rozptylovej krivky. Prechod medzi obidvoma vetvami vystúpi zreteľne ako zlom na krivke $I\theta^2 = f(\theta)$ (obr. 14). Vetva $1/\theta^2$ prebieha horizontálne, vetva $1/\theta$ stúpa lineárne v predĺžení ako priamka vychádzajúca z počiatku. Gaussovú časť rozptylovej krivky v tomto zobrazení predstavuje krivka klesajúca k počiatku. Extrapoláciou obidvoch lineárnych častí krivky sa získa charakteristický bod θ^* (presne $\sin \theta^*$), ktorý je nepriamo úmerný veľičine, charakterizujúcej štatisticky veľkosť segmentu makromolekuly.



Obr. 13. Rozptylová krivka zriedeného roztoku vláknitých makromolekúl podľa O. Kratkyho [102].



Obr. 14. Určenie charakteristického bodu θ^* na rozptylovej krivke zriedeného roztoku vláknitých makromolekúl.

5.1. Štatistický model vláknitej makromolekuly

Základom molekuly polyméru je ohybný reťazec [61]. Najdokonalejším prípadom je reťazec zložený z N článkov, z ktorých každý má dĺžku l_0 . Jednotlivé články sú navzájom pospájané voľne otáčavým spojím, ktorý umožňuje ľubovoľnú orientáciu každého článku vzhľadom na predchádzajúci článok. W. Kuhn [62, 63] pri výpočte veľkosti jednotlivých článkov nahradil skutočný polymérny reťazec s komplikujúcimi efektmi valenčného uhla, obmedzenej rotácie, sterických zábran a pod. ekvivalentným modelom. Reťazec modelu je tvorený z N_e „štatistických segmentov“ o dĺžke l_e , ktoré sú voľne viazané v nepravidelných smeroch. Pri zostrojovaní modelu musia byť splnené dve podmienky:

1. Celková dĺžka modelu sa musí rovnať tzv. hydrodynamickej dĺžke skutočného reťazca L (pod hydrodynamicou dĺžkou sa rozumie maximálna dĺžka natiahnutého reálneho reťazca):

$$L = N_e \cdot l_e. \quad (32)$$

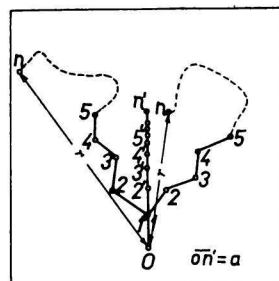
2. Stredný kvadratický priemer \bar{r}^2 vzdialenosti koncov skutočného reťazca sa rovná

$$\bar{r}^2 = N_e \cdot l_e^2. \quad (33)$$

Rovnice (32) a (33) definujú dĺžku „štatistického segmentu“ l_e .

Kuhnov štatistický model dostatočne nevyhovuje pre teóriu malouhlového rozptylu. Preto G. Porod [64, 65] vytvoril tzv. perzistentný model molekuly polyméru, ktorý je rozvinutím Kuhnovej štatistiky na prechodnú oblasť medzi priamymi časťami reťazca a časťami už zahrnujúcimi rôznosť smerov. Podľa Poroda reťazec modelu pozostáva z článkov (základných elementov) o dĺžke l usporiadaných za sebou tak, že smer článku je vždy určitým spôsobom ovplyvňovaný prachádzajúcim článkom. Mierou tohto ovplyvňovania (perzistencie) je stredná hodnota kosínusu uhla medzi smermi dvoch viazaných článkov $k = \cos \alpha$. V dôsledku voľnej pohyblivosti článkov okolo väzieb je možné vytvoriť aj pri splnení podmienky, že väzbový uhol α a dĺžka článku l zostanú nezmenené, ľubovoľný počet modelov (obr. 15). Ak sa ťažiská jednotlivých bodov reťazca $(0, 1, 2, \dots, n)$ nanesú na predĺžený prvý článok reťazca, získa sa rad bodov $(0, 1', 2', \dots, n')$ konvergujúcich k bodu n' . Vzdialenosť a , v ktorej sa v predĺžení východiskového smeru

Obr. 15. Jeden z možných perzistentných modelov vláknitej makromolekuly podľa G. Poroda [64].



nachádza ťažisko koncového bodu nekonečne dlhého reťazca, je mierou perzistencie reťazca a nazýva sa perzistentná dĺžka. Možno dokázať, že medzi perzistentnou dĺžkou a dĺžkou štatistického segmentu platí vzťah

$$l_e = 2a. \quad (34)$$

Keďže perzistentná dĺžka je veličina charakterizujúca veľkosť klbka, platí:

$$\vartheta^* \sim \frac{1}{a}. \quad (35)$$

Z polohy charakteristického bodu rozptylovej krivky ϑ^* možno teda za predpokladu zistenia konštanty úmernosti v (35) vypočítať perzistentnú dĺžku.

5.2. Stanovenie perzistentnej dĺžky

O. Kratky a G. Porod [60] dostali pre vzťah medzi ϑ^* a a na základe Debyeovej teórie [66, 67] rovnicu

$$a = \frac{4\mu^*}{\pi\vartheta^*}, \quad (36)$$

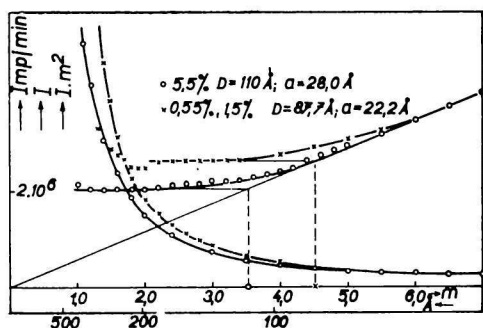
kde μ^* je súradnica charakteristického bodu teoretickej rozptylovej krivky. Jej číselná hodnota, ktorú vypočítali S. Heine a spolupracovníci [68] metódou Monte Carlo, je 2,3.

Na základe perzistentného modelu riešili teoretickú rozptylovú krivku vláknitých

molekúl v roztokoch G. Porod [65] a S. Heine a spolupracovníci [68—70]; získali požadovaný charakteristický priebeh krivky.

Na základe toho istého modelu, avšak iným matematickým postupom riešil problém krivky A. Peterlin [71]. Pomocou elektronického počítača vytvoril metódou Monte Carlo štatistické modely a pre každú získanú konfiguráciu vypočítal rozptylovú intenzitu. Priemer z veľkého počtu rozličných konfigurácií mu potom poskytol rozptylovú krivku. Výsledky boli zhodné s výsledkami G. Poroda.

Okrem uvedených prác sa problémom rozptylu na vláknitých molekulách v zriedených roztokoch zapodievali na základe modelu štatistického segmentu B. H. Zimm a spolupracovníci [72], J. J. Hermans a spolupracovníci [73, 74]. Podľa iného modelu riešili rozptylovú krivku Ch. Sandron [75], P. Debye a spolupracovníci [76], H. C. Brinkmann [77], H. Benoit a V. Luzzati [78]. Pri experimentálnom stanovení stupňa zvinutia makromolekuly z malouhlového rozptylu využila teóriu O. Kratkyho a G. Poroda predovšetkým Kratkyho škola [69, 79—82]. Na obr. 16 je ukážka grafického stanovenia perzistentnej dĺžky pre nitrocelulózu v acetónovom roztoku podľa [69].



Obr. 16. Rozptylové krivky acetónového roztoku nitrocelulózy a ich interpretácia podľa [69].

V práci [83] upozorňuje R. Kirste, že všetky teoretické odvodenia rozptylových kriviek zanedbávajú prierez molekuly. V dôsledku toho prechádzajú teoretické krivky v oblasti väčších uhlov asymptoticky v rozptylovú krivku zriedeného plynu. V skutočnosti však nepredstavujú reálne makromolekuly ani v krátkych úsekoch tenkej ihličky (ako to predpokladá Kuhnov a perzistentný model), ale hrubé valce, ba často kotúče. Vychádzajú zo známych rozptylových kriviek [60, 65, 71, 73, 74] vláknitej makromolekuly bodového prierezu, zisťuje Kirste vplyv konečného prierezu vlákna na tvar rozptylovej krivky. Rozptylové krivky rieši v troch približeniach a porovnáva ich s experimentálnymi krivkami roztoku polymetylmakrylátu [82]. Zhoda je lepšia ako pri porovnávaní s rozptylovými krivkami staršími. Experimentálne výsledky však nie vždy súhlasia s Kirsteho krivkami. V mnohých prípadoch sa zdá účelnejšie vplyv konečného prierezu makromolekuly zanedbať [69, 84, 85]. Zdôvodnenie tejto skutočnosti podáva Kirste v práci [86], podľa ktorého pri zavádzaní korekcie na prierez vo výpočte rozptylovej krivky je nevyhnutné rešpektovať rozdelenie elektrónovej hustoty v priereze a elektrónovú hustotu rozpúšťadla.

Teóriu rozptylu röntgenových lúčov pod malými uhlami na dlhých tuhých makromolekulách v roztoku sa zaoberajú B. A. Fedorov a V. G. Alješin [87]. Ich rozptylové krivky špirálovitých makromolekúl súhlasia s krivkami, ktoré vypočítal R. Kirste [88].

Vplyvom rozptylu rozpúšťadla na charakter rozptylovej krivky vláknitých molekúl a jeho eliminovaním sa zapodievajú R. Kirste a W. Wunderlich [89].

Okrem literatúry citovanej v referáte zaoberá sa spojitým malouhlovým rozptylom Guinierova a Fournetova monografia [90] s rozsiahlou rešeršou a v tlači je monografia O. Kratkyho [91]. Ten istý autor píše o malouhlovom rozptyle v niektorých kapitolách publikácií [92—94]. Teória R. Hosemanna je súhrnne obsiahnutá v knihe [95]. Teórii, ako aj experimentálnej technike sú venované kapitoly v publikáciách [96—100]. Rešerš o malouhlovom rozptyle (398 titulov) zostavil K. L. Yudowitch [101].

Ďakujem prof. dr. O. Kratkyemu, v dúcemu Ústavu fyzikálnej chémie univerzity v Grazi, že mi umožnil na spomenutom ústave š. udovať metódu malouhlového rozptylu.

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ (I)

Л. Улицки

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В реферате приводится короткий обзор диффузного рассеяния рентгеновского излучения разбавленными системами (приближение Гинье и Краткого) и практический способ интерпретации кривых рассеяния для систем, образованных частицами, имеющими форму сферы, палочки и пластинки.

В последней главе разбирается рассеяние разбавленными растворами волокнистых макромолекул, прежде всего с точки зрения теории Краткого и Порода. Практический расчет кривых рассеяния этих систем дает возможность получить характеристическую величину для размера клубка свернутой макромолекулы, так наз. «персистентную длину», введенную Породом на основе Куновского элемента статистически свернутой цепи. Приводятся также критические замечания Кирсте к решению теоретических кривых рассеяния растворов волокнистых макромолекул с учетом того, что при решении было заведено сечение молекул.

Preložila T. Dillingerová

DIFFUSE RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG (I)

L. Ulický

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Im vorliegenden Beitrag wird eine kurzgefaßte Übersicht über die diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung durch verdünnte Systeme (Guiniersché und Kratkysche Näherung) und ein praktisches Verfahren der Interpretation der Streukurven jener Systeme angegeben, die aus kugel-, stäbchen- und blättchenförmigen Teilchen gebildet werden.

Im letzten Kapitel wird die Streuung durch verdünnte Lösungen von Fadenmolekeln behandelt, vor allem vom Gesichtspunkt der Theorie von Kratky und Porod. Die praktische Auswertung der Streukurven dieser Systeme ermöglicht es, einen charakteristischen Größenwert zu erhalten, u. zw. für die Größe des Makromolekelknäuels, die

sog. Persistenzlänge zu der von Porod auf Grund der Kuhnschen Statistik eingeführten. Es werden auch kritische Bemerkungen von Kirste zur Lösung der theoretischen Streukurven von Lösungen von Fadenmakromolekeln angeführt, insbesondere im Hinblick darauf, daß bei der Lösung der Querschnitt der Molekeln vernachlässigt wurde.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Kratky O., *Makromol. Chem.* **35 A**, 12 (1960).
2. Krishnamurti P., *Ind. J. Phys.* **5**, 473 (1930).
3. Hendricks S. B., *Z. Krist.* **A 83**, 503 (1932).
4. Warren B. E., *J. Chem. Phys.* **2**, 551 (1934).
5. Warren B. E., *Phys. Rev.* **49**, 885 (1936).
6. Mark H., *Physik und Chemie der Zellulose*, 139. Springer-Verlag, Berlin 1932.
7. Guinier A., *Compt. rend.* **204**, 1115 (1937).
8. Guinier A., *Compt. rend.* **206**, 1374 (1938).
9. Guinier A., *Compt. rend.* **206**, 1641 (1938).
10. Guinier A., *Ann. Phys.* **12**, 161 (1939).
11. Kratky O., *Naturwiss.* **26**, 94 (1938).
12. Kratky O., *Naturwiss.* **30**, 542 (1942).
13. Kratky O., Sekora A., *Naturwiss.* **31**, 46 (1943).
14. Kratky O., *Monatsh. Chem.* **76**, 325 (1947).
15. Hosemann R., *Z. Phys.* **113**, 751 (1939).
16. Hosemann R., *Z. Elektrochem.* **46**, 535 (1940).
17. Hosemann R., *Kolloid-Z.* **117**, 13 (1950).
18. Hosemann R., *Kolloid-Z.* **119**, 129 (1950).
19. Porod G., *Kolloid-Z.* **124**, 83 (1951).
20. Porod G., *Kolloid-Z.* **125**, 51, 109 (1952).
21. Guinier A., *J. Chim. Phys.* **40**, 133 (1943).
22. Kratky O., *J. Polymer Sci.* **3**, 195 (1948).
23. Porod G., *Z. Naturforsch.* **4a**, 401 (1949).
24. Beidl G., Bischof M., Glatz G., Porod G., v. Sacken J. Ch., Wawra H., *Z. Elektrochem.* **61**, 1311 (1957).
25. Kratky O., Porod G., *J. Colloid Sci.* **4**, 35 (1949).
26. Kahovec L., Porod G., Ruck H., *Kolloid-Z.* **133**, 16 (1953).
27. Mittelbach P., *Acta Phys. Austriaca* **19**, 53 (1964).
28. Porod G., *Acta Phys. Austriaca* **2**, 255 (1948).
29. Mittelbach P., *Dizertačná práca*. Karl-Franzens-Universität, Graz 1962.
30. Schmidt P. W., Hight R., Jr., *J. Appl. Phys.* **30**, 866 (1959).
31. Mittelbach P., Porod G., *Acta Phys. Austriaca* **14**, 405 (1961).
32. Neugebauer T., *Ann. Phys.* **42**, 509 (1943).
33. Shull C. G., Roess L. C., *J. Appl. Phys.* **18**, 308 (1947).
34. Kratky O., Porod G., *Acta Phys. Austriaca* **2**, 133 (1948).
35. Fournet G., *Bull. Soc. franc. mineral. et crist.* **74**, 39 (1951).

36. Oster G., Riley D. P., *Acta Cryst.* **5**, 1 (1952).
37. Schmidt P. W., *Acta Cryst.* **8**, 772 (1955).
38. Malmon A. G., *Acta Cryst.* **10**, 639 (1957).
39. Mittelbach P., Porod G., *Acta Phys. Austriaca* **14**, 405 (1961).
40. Mittelbach P., Porod G., *Acta Phys. Austriaca* **15**, 122 (1962).
41. Shull C. G., Roess L. C., *J. Appl. Phys.* **18**, 295 (1947).
42. Hosemann R., *Z. Phys.* **114**, 133 (1939).
43. Hosemann R., *Kolloid-Z.* **119**, 129 (1950).
44. Hosemann R., Motzkus F., *Makromol. Chem.* **39**, 79 (1960).
45. Motzkus F., Hosemann R., *Makromol. Chem.* **39**, 96 (1960).
46. Motzkus F., *Acta Cryst.* **12**, 773 (1959).
47. Mittelbach P., Porod G., *Kolloid-Z.* **202**, 40 (1965).
48. Mittelbach P., *Kolloid-Z.* **206**, 152 (1965).
49. Mirkin L. I., *Spravočník po rentgenstruktúrnemu analízu polikrystallov*, 807. Gosudarstvennoje izdatelstvo fiziko-matematičeskoj literatury, Moskva 1961.
50. Schmidt P., Kaesberg P., Beeman W. W., *Biochim. Biophys. Acta* **14**, 1 (1954).
51. Thomson J. J., *Conduction of Electricity through Gases*, 2. vyd., 325. University Press, Cambridge 1928.
52. Kratky O., Porod G., Kahovec L., *Z. Elektrochem.* **55**, 53 (1951).
53. Kratky O., Kreutz W., *Z. Elektrochem.* **64**, 880 (1960).
54. Kirste R., Porod G., *Kolloid-Z.* **184**, 1 (1962).
55. Kuhn W., *Experientia* **1**, 28 (1945).
56. Kuhn W., Kuhn H., *Helv. Chim. Acta* **26**, 1394 (1943).
57. Haller W., *Kolloid-Z.* **56**, 257 (1931).
58. Debye P., *J. Appl. Phys.* **15**, 338 (1944).
59. Debye P., *J. Appl. Phys.* **17**, 392 (1946).
60. Kratky O., Porod G., *Rec trav. chim.* **68**, 1106 (1949).
61. Tobolsky A. V., *Vlastnosti a struktúra polymerů* (český preklad), 43. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1963.
62. Kuhn W., *Kolloid-Z.* **76**, 258 (1936).
63. Kuhn W., *Kolloid-Z.* **87**, 3 (1939).
64. Porod G., *Monatsh. Chem.* **80**, 251 (1949).
65. Porod G., *J. Polymer Sci.* **10**, 157 (1953).
66. Debye P., *Ann. Phys.* **46**, 809 (1915).
67. Debye P., *Phys. Z.* **28**, 135 (1927).
68. Heine S., Kratky O., Roppert J., *Makromol. Chem.* **56**, 150 (1962).
69. Heine S., Kratky O., Porod G., Schmitz P. J., *Makromol. Chem.* **44—46**, 682 (1961).
70. Heine S., *Makromol. Chem.* **48**, 205 (1962).
71. Peterlin A., *Makromol. Chem.* **9**, 244 (1953).
72. Zimm B. H., Stein R. S., Doty P., *Polymer Bull. New York* **1**, 90 (1945).
73. Hermans J. J., Ullman R., *Physica* **18**, 951 (1952).
74. Hermans J., Hermans J. J., *J. Phys. Chem.* **62**, 1543 (1958).
75. Sandron Ch., *J. chim. phys.* **44**, 22 (1947).
76. Debye P., Bueche A. M., *J. Chem. Phys.* **16**, 573 (1948).
77. Brinkmann H. C., *Physica* **13**, 447 (1947).
78. Luzzati V., Benoit H., *Acta Cryst.* **14**, 297 (1961).
79. Kratky O., Sembach H., *Makromol. Chem.* **16**, 115 (1955).
80. Kratky O., Breiner R., *Makromol. Chem.* **25**, 134 (1958).
81. Kratky O., Sand H., *Kolloid-Z.* **172**, 18 (1960).

82. Kirste R., Kratky O., *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **31**, 363 (1962).
83. Kirste R., *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **36**, 265 (1963).
84. Kirste R., Wunderlich W., *Makromol. Chem.* **13**, 240 (1964).
85. Wunderlich W., Kirste R., *Z. Elektrochem.* **68**, 646 (1964).
86. Kirste R., *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **42**, 351 (1964).
87. Fedorov B. A., Alješin V. G., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* **8**, 1506 (1966).
88. Kirste R., *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **42**, 358 (1964).
89. Kirste R., Wunderlich W., *Makromol. Chem.* **87**, 60 (1965).
90. Guinier A., Fournet G., *Small-Angle Scattering of X-Rays*. J. Wiley, New York 1955.
91. Kratky O., *Röntgenkleinwinkelstreuung*. Verlag Chemie, Weinheim (v tlači).
92. Stuart H. A., *Die Physik der Hochpolymeren II*, 515; *III*, 78. Springer-Verlag, Berlin 1955.
93. *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse V*, 336. Springer-Verlag, Berlin 1962.
94. Kuhn A., *Kolloidchemisches Taschenbuch*, 5. vyd., 236. Akademie-Verlag, Lipsko 1960.
95. Hosemann R., Bagchi S. N., *Direct Analysis of Diffraction by Mater*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1962.
96. Guinier A., *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, Paris 1956 (ruský preklad Gosudarstvennoje izdatelstvo fiziko-matematičeskoj literatury, Moskva 1961).
97. Guinier A., *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, 319. W. H. Freeman and Comp., San Francisco 1963.
98. Klug H. P., Alexander L. E., *X-Ray Diffraction Procedures*, 634. J. Wiley, New York 1954.
99. Holzmüller W., Altenburg K., *Physik der Kunststoffe*, 214. Akademie-Verlag, Berlin 1961.
100. Flüge S., *Handbuch der Physik XXII*. Springer-Verlag, Berlin 1957.
101. Yudowitch K. L., *Bibliography of Small Angle X-Ray Scattering*. American Crystallographic Association, January 1952.
102. Kratky O., *Makromol. Chem.* **35 A**, 12 (1960).

Do redakcie došlo 12. 12. 1966

Adresa autora:

Ing. Ladislav Ulický, CSc., Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.