

Katalysator-Oberflächen, Makromoleküle und Kolloidaggregate: Fraktale Dimension als versteckte Symmetrie unregelmässiger Strukturen**

Peter Pfeifer*

Traditionell werden Oberflächen als zweidimensionale, idealerweise ebene geometrische Mannigfaltigkeiten aufgefasst. Dieses Bild ist aber nur bedingt geeignet, wenn man chemische Prozesse auf realen, mehr oder weniger unregelmässigen, vielfach porösen Festkörper-Oberflächen zu verstehen sucht. Ein bekanntes Problem ist, dass die spezifische Oberfläche oft alles andere als konstant ausfällt, wenn die Grösse der zur Messung benutzten Adsorbentmoleküle variiert wird. Genau derartiges Zusammenbrechen von Konzepten wie «Länge einer Kurve» oder «Flächeninhalt einer Oberfläche» in Fällen, bei denen das Objekt unregelmässig über viele Längenskalen hinweg ist, führt zum Anwendungsgebiet der Geometrie von Objekten mit nichtganzzahliger, «fraktaler» Dimension. Dieser Aufsatz – Einführung, Übersicht und Fortschrittsbericht einer stürmischen Entwicklung, kaum älter als zwei oder drei Jahre – zeigt, wie sich die Heterogenität von vielen chemisch interessierenden Oberflächen durch eine solche fraktale Dimension charakterisieren lässt, und wie diese Dimension eine Fülle von aufsehenerregenden Zusammenhängen stiftet – von Monoschicht-Kapazität bis zu Fernordnung von Adsorbentmolekülen, Porenverteilung, katalytischer Aktivität, Diffusions- und Streuprozessen an der Oberfläche. Der Schlüssel zu solch erfolgreicher Beschreibung scheinbar schlecht definierter, ungeordneter Strukturen ist eine innere Symmetrie – Selbstähnlichkeit. Selbstähnlich und somit Eigner von fraktalen Dimensionen sind aber auch verknäuelte und vernetzte Makromoleküle, verzweigte Aggregate von Kolloidteilchen, chaotische chemische Kinetik. Wenn also dieser Aufsatz bei Symmetriebetrachtungen beginnt und bei ungeordneten Systemen jenseits von Oberflächen endet, so soll nicht zuletzt dargelegt werden, mit wie wenigen Prinzipien eine wie grosse Vielfalt von Phänomenen verstanden werden kann.

* Korrespondenz: Dr. P. Pfeifer
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Postfach 8640, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

** Veränderte und erweiterte Fassung eines Hauptvortrags am 20. Symposium für Theoretische Chemie in Emmetten, Schweiz (23.–28. September 1984), und bei der Herbsttagung der Materials Research Society (MRS) in Boston, Massachusetts, USA (26.–30. November 1984).

1. Einleitung: Strukturbeschreibung und Symmetrie

Am Anfang der meisten Untersuchungen chemischer Probleme steht heute die Geometrie, die Frage nach der räumlichen Anordnung von Atomen und Bindungen in den Reaktionsteilnehmern; der Aufklärung von Mechanismen, von Steuerungsmöglichkeiten oder von Produkteigen-

schaften geht die Strukturaufklärung voraus. Struktur kann heissen Elektronendichte, Bindungslängen und -winkel in einem Molekül, Elementarzelle in einem Kristall, Miller-Wood-Indices einer Oberfläche, aber auch bloss Punktsymmetrie (etwa im Hinblick auf Enantiomerie) oder Sequenz von Bausteinen (z. B. Aminosäuren in Proteinen). Man strebt also typischerweise nicht einen umfangreichen Katalog von Atomkoordinaten an, sondern möchte die Beschreibung auf möglichst wenige, ausgezeichnete Strukturparameter reduzieren, und zwar aus Gründen, die weit über ökonomische Motive hinausgehen: Meistens steht im Hintergrund eine mehr oder minder entwickelte Theorie, die diesen Strukturparametern (Abstraktionen) bestimmte Eigenschaften des Systems zuordnet. Eine wichtige Klasse von Beispielen bilden Systeme, die bei bestimmten geometrischen Operationen in sich selbst übergehen, d. h. repetitive Merkmale aufweisen (Tabelle 1). Dort ist es (letztlich) die Gruppentheorie, die solche Struktur-Funktions-Beziehungen vermittelt und zeigt, wie interessierende Eigenschaften oft nur sehr indirekt von der Gesamtheit aller Atompositionen abhängen (d. h. auch, wie wenig unter Umständen gewonnen ist, wenn man diese Gesamtheit kennt).

In diesem Fortschrittsbericht wird ein geometrischer Strukturparameter – nicht-



Peter Pfeifer: Geboren 1946 in Zürich. 1963/64 als AFS-Stipendiat in St. Paul, USA. 1965–69 Chemiestudium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, gleichzeitig Systemanalytiker bei Sulzer AG, Winterthur; 1969 Diplom-Chemiker ETH. Als Stipendiat des Gränacher-Fonds (1970–71) bzw. Assistent (1971–80) am Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich. Arbeiten über Enzymkinetik, Festkörperprobleme, Kernbewegung und Symmetriebrechung in Molekülen, Quantenelektrodynamik, Grundlagen der Theoretischen Chemie. 1980 Promotion mit der Arbeit «Chiral Molecules – a Superselection Rule Induced by the Radiation Field». 1981–82 als Research Fellow und Nachwuchsstipendiat des Schweizerischen Nationalfonds am Fritz Haber Research Center for Molecular Dynamics der Hebräischen Universität in Jerusalem. Arbeiten über quantenmechanische Stosstheorie, Entropie und Irreversibilität chemischer Elementarprozesse. Seit 1982 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, wo er in der Abteilung Theoretische Chemie die Forschungsschwerpunkte «Fraktale Oberflächen» und «Chaos in Quantensystemen» aufgebaut hat und leitet.

Tabelle 1. Verschiedenartige Symmetrien (Invarianzeigenschaften) und daraus resultierende Struktur-Funktions-Beziehungen (Spalten 4 und 5). Die letzte Zeile ist Gegenstand dieses Übersichtsartikels.

System	Invarianz gegenüber	Zugehörige Strukturparameter	Anwendung	Auswahlregeln
Moleküle	Drehungen, Spiegelungen	molekulare Punktgruppe	Spektroskopie Reaktions-mechanismen	Anregung und Zerfall von höheren Zuständen Woodward-Hoffmann-Regeln
perfekte Kristalle	Raum-Translation	Elementarzelle (Raumgruppe)	Leitungsbänder (Metall- und Halbleiter-Katalysatoren), Röntgenbeugung	Energielücken
homogene Metalloberflächen	Flächen-Translation	2-dimensionale Elementarzelle	LEED (Oberflächen-Rekonstruktion, Adsorption) ^[1]	Bragg-Bedingung, Auslöschungsgesetze
isolierte Defekte in geordneten Medien	Homotopie ^[2]	für Dislokationen: Burgers-Vektoren (allgemein: Homotopie-Gruppe)	mechanische u.a. Eigenschaften von Kristallen und Flüssigkristallen	Kombination und Annihilation von Defekten
heterogene Oberflächen ^[a] , Aggregate etc.	Dilatation (Selbst-ähnlichkeit) ^[b]	fraktale Dimension	vgl. diese Übersicht	Skalengesetze

^[a] Nichtisolierte Defekte.

^[b] Bei kritischen Fluktuationen (Phasenübergänge) ist diese Invarianz unter dem Namen Renormierungsgruppe bekannt.

ganzzahlige oder fraktale Dimension – vorgestellt, der (vgl. Tabelle 1) mit anderen Parametern gemeinsam hat, dass er auf einer Symmetrieeigenschaft des Systems beruht, der aber in seinem Anwendungsbe- reich völlig neuartig, diametral zu allen herkömmlichen Strukturbeschreibungen ist: Objekte mit solch nichtklassischer, kontinuierlicher Dimension D haben intrinsisch unregelmässige Form (siehe z. B. Fig. 2), und die Dimension ist genau *das* Mass für diese Unregelmässigkeit. So ist eine 2.8-dimensionale Oberfläche von porösem Al_2O_3 (Fig. 5) viel unregelmässiger als die 2.2-dimensionale Oberfläche des Lysozym-Moleküls (Fig. 12); Kettenpolymere in einem guten Lösungsmittel ($D = 5/3$) sind ähnlich ungeordnet wie 1.7-dimensionale Kolloid-Aggregate (Tabelle 3).

Das Wort «fraktal» (fractal) stammt von *Mandelbrot*^[3], der gefunden hat, dass die in der Mathematik seit über 50 Jahren vorrätige Verallgemeinerung des Dimensionsbegriffs auf nichtganzzahlige Werte (dort Hausdorff-Dimension genannt) eine vortreffliche Beschreibung von Phänomenen wie Brownsche Bewegung, hydrodynamische Turbulenz, Chaos in dynamischen Systemen, biologische Strukturen, Geomorphologie bis hin zur Massenverteilung im Universum ermöglicht; dass mathematische Konstruktionen wie nicht rektifizierbare, nirgends differenzierbare Kurven^[4] aufschlussreiche Modelle für eine entsprechende Vielzahl von natürlichen Formen sein können. Man kann also die Mathematik der «Fraktale» als Kreuzungspunkt der Disziplinen Analysis^[5], Geometrie und Gruppentheorie umschreiben, und es ist *Mandelbrot*, der damit den Weg bereitet hat für die zahlreichen Anwendungen, die in jüngster Zeit Einzug in

die Naturwissenschaften gehalten haben (vgl. ^[4] und Tabelle 3 unten) und von deren chemischen Beispielen hier die Rede sein soll. Die bestechende Konsequenz ist, dass Unregelmässigkeit als Symmetrieeigenschaft verstanden werden kann^[6], und dass es ein wohlentwickeltes Kalkül gibt, um entsprechende Struktur-Funktions-Beziehungen – zumeist in Form von nichts Komplizierterem als einem Potenzgesetz – zu gewinnen.

Fraktale Oberflächenchemie und Katalyse sind thematischer Schwerpunkt dieses Beitrags. Andere fraktale Objekte werden sich aber als wichtige Ingredientien und Bezugspunkte herausstellen. Der Plan sieht vor: Abschnitt 2 resümiert die Bedeutung heterogener Oberflächen und wirft eine Reihe von Fragen auf, zu denen die fraktale Dimension reichhaltige Antworten geben wird (speziell in Abschnitt 6). Der Begriff dieser Dimension, wichtigste Eigenschaften und natürliche «Lagerstätten» werden in Abschnitt 3 erklärt. Abschnitt 4 zeigt anhand ausgewählter, neuester Beispiele (Katalysatoren), wie die fraktale Dimension von Oberflächen aus Adsorptionsexperimenten bestimmt werden kann, und gibt Interpretationen. Abschnitt 5 behandelt alternative Zugänge

^[*]Das erste bedeutet, dass die Kurve in jedem endlichen Bereich unendliche Länge hat; das zweite, dass sie aus lauter Eckpunkten besteht, also in keinem Punkt eine Tangente besitzt. Für ein Bild sei der neugierige Leser auf Fig. 3 verwiesen.

^[**]Etwa im Sinne einer verallgemeinerten Fourier-Analyse (vgl. Abschnitt 3), aber auch der Masstheorie.

^[***]In der Theorie dynamischer Systeme spricht man auch von «Ordnung im Chaos»^[3].

wie Kleinwinkel-Röntgenstreuung und Porengrössen-Verteilung. Eng verknüpft mit letztgenannter sind Transport- und kinetische Fragen, denen Abschnitt 6 nachgeht. Er stellt ein Paradestück fraktaler Struktur-Funktions-Beziehungen dar. Schliesslich macht Abschnitt 7 (Ausblick) deutlich, wie die fraktale Dimension auch die Vorgeschichte der betreffenden Struktur widerspiegelt und somit Einsicht in sonst schwer zugängliche Reaktions- oder Entstehungsmechanismen (auch Steuerungsmöglichkeiten) zu geben vermag.

2. Heterogene Oberflächen

Oberflächenchemie ist grundsätzlich, im Gegensatz zur Chemie in fluider Phase, durch anisotrope Reaktionsbedingungen gekennzeichnet: Die Bewegungsfreiheit von Reaktanden an der Oberfläche ist richtungsabhängig eingeschränkt^[*]; Bindungsverhältnisse, Konformation und Solvathülle werden durch die Oberfläche einseitig verändert; usw. Die Oberfläche erzeugt also ein Umfeld, sozusagen eine «Giessform», für sehr spezifische Reaktionsabläufe. Diese Spezifität hängt von der chemischen (elektronischen) und topographischen Oberflächenbeschaffenheit ab. Ja, häufig sind diese zwei Einflüsse überhaupt nicht trennbar^[**]; häufig ist das Ideal einer ebenen (homogenen) Oberfläche die denkbar schlechteste Voraussetzung für den interessierenden Prozess (und damit auch für dessen Verständnis). Entscheidend an unregelmässige, heterogene Oberflächen geknüpft sind beispielsweise:

- Wachstum von kristallinen und amorphen Materialien (Epitaxie, Mikroelektronik, Rauchpartikeln, Nierensteine);
- Katalyse (eine instruktive Aufteilung in einen chemischen und einen topographischen Faktor – Aktivierungsenergie E_a und Stosszahlfaktor $k_0(T)$ – ergibt sich aus der Arrhenius-Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante,

$$k(T) = k_0(T) \exp(-E_a/RT):$$

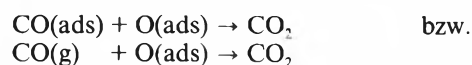
^[*]Bewegungsfreiheit und Freiheitsgrade sind eng verknüpft mit Dimension. Man sieht also schon hier Umriss eines Zusammenhangs zwischen Zerklüftungsgrad der Oberfläche (der die Bewegungsfreiheit festlegt) und Dimension. In Abschnitt 3 wird dieser Zusammenhang allerdings ohne Rückgriffe auf irgendwelche Dynamik hergestellt.

^[**]So gibt es Oberflächenatome mit Koordinationszahl < 8 eines Pt-Kristalliten nur an Kanten, Stufen etc. Bei der Aufteilung in Aktivierungsenergie E_a und Stosszahlfaktor $k_0(T)$ (siehe Stichwort Katalyse) führt eine solche Bedingtheit der elektronischen Struktur durch die Topographie dazu, dass man E_a und $k_0(T)$ nicht unabhängig voneinander «maßschneidern» kann. Ein Beispiel ist der Kompensationseffekt^[6], wo eine Änderung der Oberflächengestalt eine gleichsinnige Änderung von $k_0(T)$ und E_a bewirkt, etwa aufgrund einer Kombination der in Fig. 1a und 1c dargestellten Effekte. Eine andere Art von Kompensationseffekt wird im Anschluss an Gleichung (16) beschrieben.

E_a hängt von der chemischen Natur der aktiven Oberflächeneinheiten, von der Art des Edukt-Oberfläche-Komplexes ab; $k_0(T)$ hängt ab von der topographiegegebenen Anzahl dieser Einheiten, von den Bewegungsmodi der Edukte und Produkte an der Oberfläche (vgl. Fig. 1a und 1b) usw.);

- Korrosion und andere Auflösungs Vorgänge (auch von Medikamenten);
- Galvanische Prozesse (Metall-Schwämme, Elektroden-Charakteristiken);
- Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie;
- Biokatalyse (Enzym-Substrat-Wechselwirkungen, immobilisierte Enzyme);
- Oberflächenreiche Adsorbentien (Chromatographie, Katalysator-Träger)^[6];
- Stofftrennung mit Molekularsieben, porösem Glas, porösen Membranen^[7];
- Effizienz von elektronischen Schaltelementen (Defekte begünstigen lokalisierte elektronische Zustände und starre magnetische Bezirke);
- Adhäsion und Tribologie.

Für jedes dieser Phänomene möchte man also ein quantitatives Mass für Oberflächen-Irregularität, welches mit den jeweiligen Prozessvariablen in Beziehung gebracht werden kann. Einige solche topographieempfindliche Variablen (und damit verbundene Probleme) sind in Fig. 1 aufgeführt. Das Beispiel der katalytischen Oxidation von CO an Pt zeigt, dass durchaus mehrere gleichzeitig bestimmend sein können: Der Diffusion auf der bzw. hin zur Oberfläche entspricht der klassische Langmuir-Hinshelwood- bzw. Eley-Rideal-Mechanismus,



(zum Status der beiden Mechanismen unter verschiedenen Bedingungen vgl. ^[6a, 8]); die wesentliche Rolle der Kantenplätze wird in Abschnitt 4 erläutert; und dass die Reaktion bei höherer Temperatur über eine flüssige Monoschicht verläuft (wie allgemeiner in ^[9] diskutiert), wird in ^[10] gezeigt.

Herkömmliche Rauheitsmasse taugen aber wenig für die anstehenden Fragen: Denn sie modellieren Unregelmässigkeit als Störung einer homogenen Oberfläche, als isoliertes Ereignis auf der Skala aller Längen (Beispiel: Sägezahn-Profil^[11]) – während in der Praxis Unregelmässigkeit sich über einen ganzen Bereich von Längen erstreckt und somit Variablen wie in Fig. 1

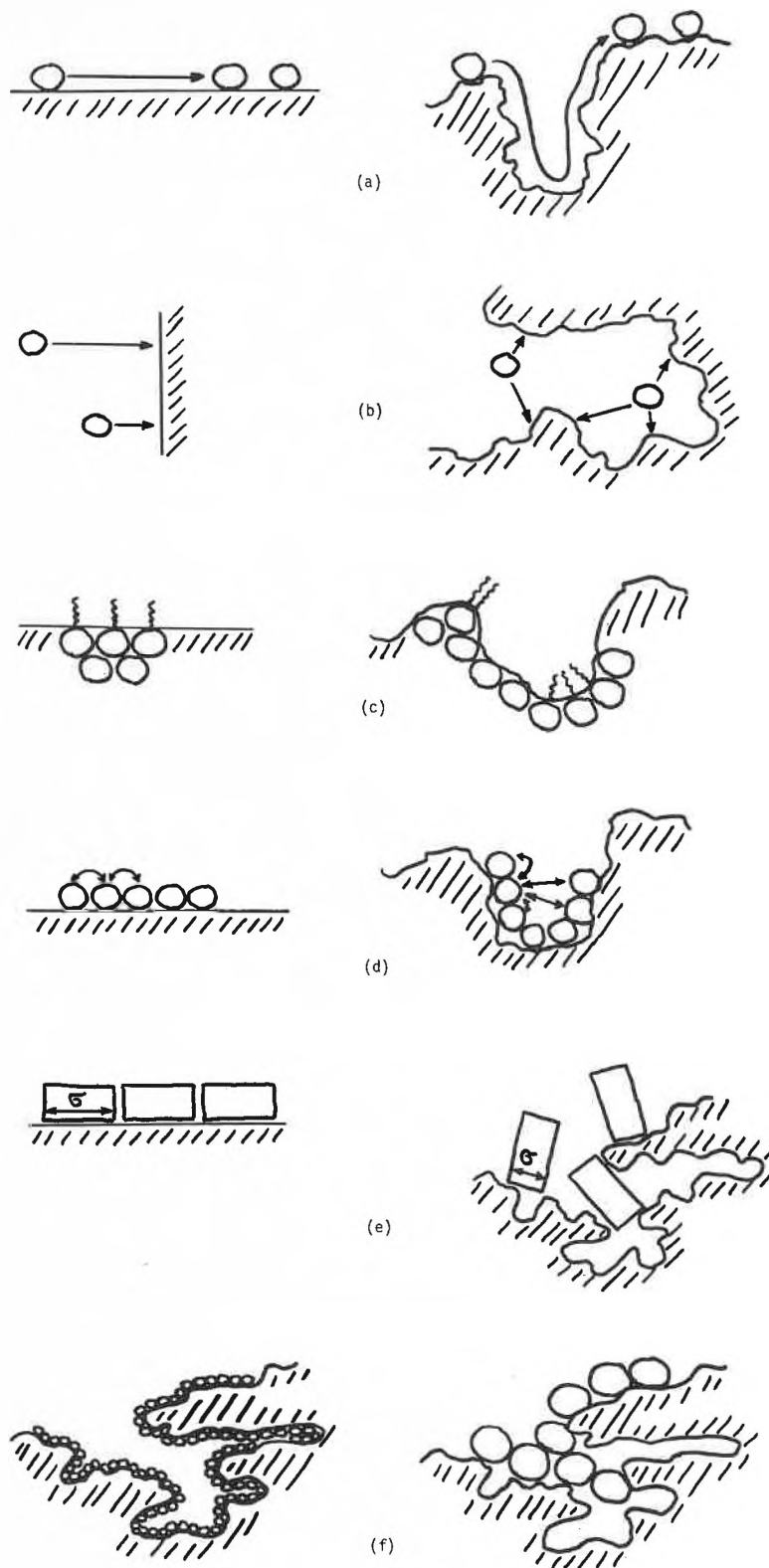


Fig. 1. Unterschiedliche Eigenschaften von homogenen und heterogenen Oberflächen. – (a) Transport aufentlang der Oberfläche: Die Oberflächendiffusion wird durch Zerklüftung verlangsamt (kleinere Reichweite innerhalb gleicher Zeit). – (b) Transport hin zur Oberfläche: Diffusionskontrollierte Reaktionen, z. B. Ionentransport zu einer Elektrode, verlaufen schneller an der rauhen Oberfläche. – (c) Verteilung aktiver Zentren (Katalyse): Kanten, Knicke etc. stellen energiereichere Reaktionszentren zur Verfügung als Plätze mit der normalen Anzahl freier Valenzen (Beispiel für ausschliessliche Katalyse an Kanten: MoS_2 ^[12]). – (d) Phasenübergänge in Monoschichten: Auf zerklüfteten Oberflächen existieren andere Nachbarschaftsverhältnisse und somit Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen als in der Ebene (zu Phasenübergängen auf Kanten bzw. fraktalen Strukturen vgl. ^[13a] bzw. ^[13b]). – (e) Orientierung adsorbierter Moleküle: Ein grosser bzw. kleiner Molekülquerschnitt σ auf einer ebenen bzw. zerklüfteten Oberfläche kann dieselbe Molzahl n pro Monoschicht ergeben, d. h. die Orientierung (σ) ist nicht durch alleinige Messung von n erhältlich. – (f) Monoschicht-Kapazität: Für heterogene Oberflächen ist die spezifische Oberfläche eine schlechte Kenngrösse, da sie von der Grösse des Maßstab-Moleküls abhängt (genau darauf wird Abschnitt 4 aufbauen).

[*] Wie zerklüftet eine leistungsfähige Kieselgel-Oberfläche ist, illustriert folgendes: Um wie Kieselgel eine spezifische Oberfläche von $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ anbieten zu können, müsste Quarz zu einem Pulver von $11 \text{ \AA}$ Teilchenradius zerkleinert werden. Typische Krümmungsradien für Kieselgel sind also $< 11 \text{ \AA}$.

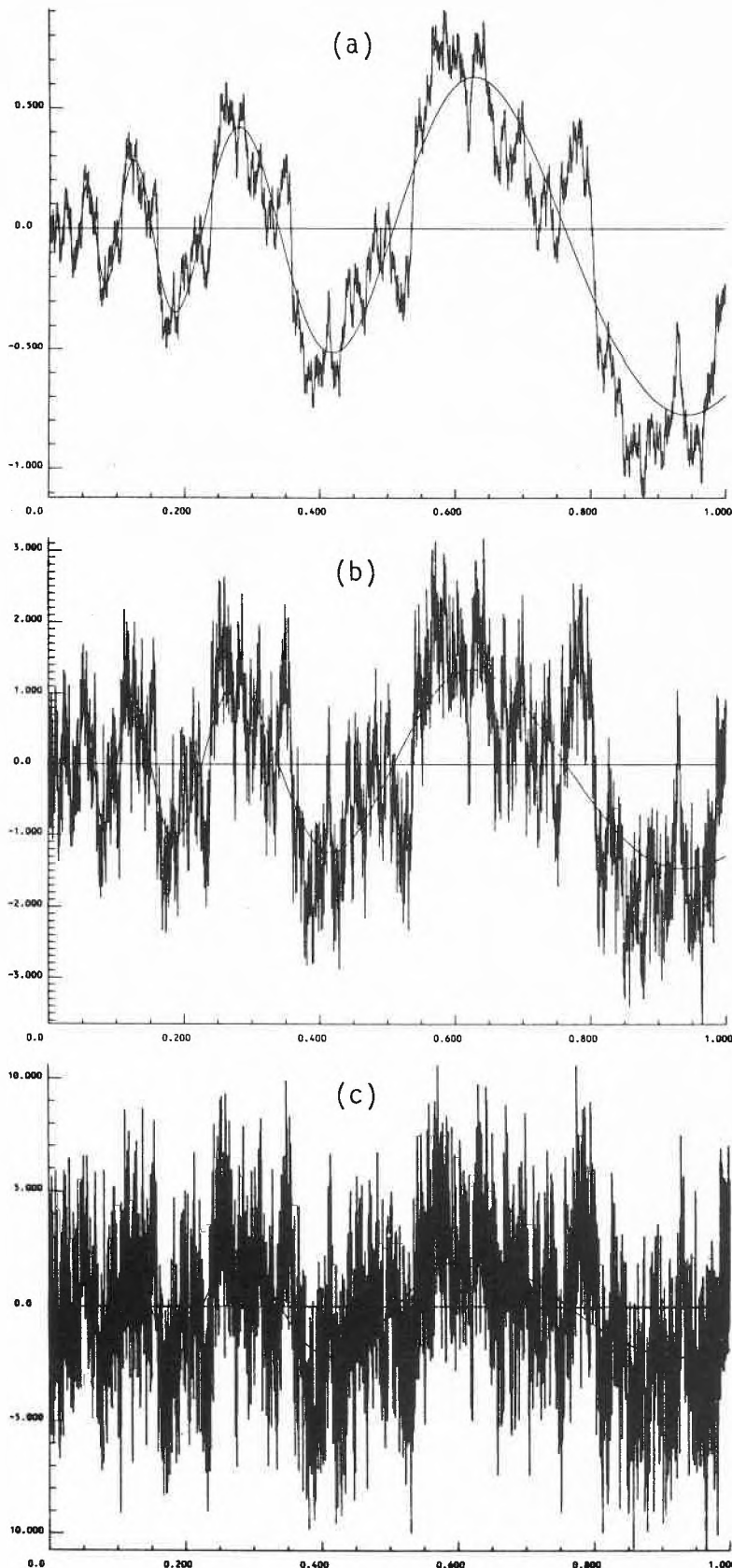


Fig. 2. Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Unregelmässigkeit und Dimension: Je erratischer, um so flächenfüllender sind die Kurven. Gezeichnet sind die Graphen der Funktion

$$f(x) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left[-\left(\frac{3}{2}\right)^{D-2} \right]^k \sin\left[\left(\frac{3}{2}\right)^k x\right]$$

für die Parameterwerte (a) $D = 1.5$, (b) $D = 1.8$ und (c) $D = 1.99$ (Quelle: ^[14]; dort wird auch gezeigt, dass das erratische Verhalten selbstähnlich ist, d.h. sich in jedem noch so kleinen x -Intervall wiederholt). Bemerkenswert ist, dass eine Berechnungsvorschrift bar jeglichen Zufallselementen zu einem Funktionsverlauf mit perfekt stochastischer Komponente führen kann. Das gibt einen Eindruck davon, wie auch deterministische Bewegungsgleichungen chaotische Dynamik hervorbringen können ^[5].

auf maximal «polydisperse» Weise kontrolliert. Eine realistische Beschreibung sollte deshalb Unregelmässigkeit als rekursive, globale Eigenschaft ansetzen. Genau dies tut die fraktale Dimension.

3. Fraktale Dimension, Selbstähnlichkeit

Es ist nützlich, den Zusammenhang zwischen Unregelmässigkeit und Dimension eines Objektes ^[1] zunächst intuitiv zu erfassen. Fig. 2 zeigt die Graphen der sogenannten Weierstrass-Mandelbrot-Funktion für drei Werte des Parameters D (vgl. Legende). Die Kurven stellen ein und dasselbe «Signal» unter drei verschiedenen Rauschbedingungen dar. Der wesentliche Aspekt ist, dass die Graphen mit wachsendem Rauschpegel, d.h. mit zunehmender Unregelmässigkeit der Kurven, immer schwärzer werden. Im letzten, weissem Rauschen sehr nahen Fall füllt die Kurve faktisch eine Fläche, ist sie nicht mehr unterscheidbar von einem zweidimensionalen Objekt. Das bedeutet, dass die drei Kurven als aufsteigende Zwischenglieder zwischen einem Geradenstück, das Dimension eins hat, und einem Flächenstück, das Dimension zwei hat, aufgefasst werden können. Es erscheint daher ganz natürlich, den Kurven entsprechend zunehmende Dimension zwischen eins und zwei zuzuordnen.

Die fraktale Dimension leistet diese Interpolation durch ebensolches Abfragen der raumfüllenden Tendenz des Objekts, und zwar durch Zerlegung in sukzessiv kleinere Merkmale. Die bekannteste Zerlegung nach immer kleineren «Wellenlängen» ist die Fourier-Analyse von Funktionen, und in der Tat sind es Fourier-Eigenschaften von fraktalen Funktionen ^[11,14], die zeigen, dass der Parameter D in Fig. 2 nichts anderes als die fraktale Dimension der jeweiligen Kurve ist. Im allgemeinen ist aber eine Kurve, Fläche usw. nicht als (einstufige) Funktion von irgendwelchen Abszissen darstellbar, und man kann nicht mehr in Planwellen zerlegen.

Stattdessen fragt man dann – viel einfacher – nach der Anzahl $N(r)$ von Kugeln mit dem Radius r , die man braucht, um das Objekt zu überdecken (überdecken heisst, dass jeder zum Objekt gehörige Punkt in wenigstens einer dieser, im allgemeinen sich überlappenden Kugeln liegt). Man approximiert also das Objekt durch $N(r)$ passend angeordnete Kugeln mit dem Radius r . Ist das Objekt ein Geradenstück, Quadrat oder Würfel, so gilt

$$\begin{aligned} N(r) &\approx \frac{\text{Länge der Geraden}}{2r} \sim r^{-1} \\ &\approx \frac{\text{Fläche des Quadrats}}{\pi r^2} \sim r^{-2} \\ &\approx \frac{\text{Volumen des Würfels}}{(4\pi/3)r^3} \sim r^{-3} \end{aligned}$$

d. h. die Dimension erscheint als Exponent des Potenzgesetzes, das die r -Abhängigkeit von N beschreibt. Gilt allgemeiner

$$N(r) \sim r^{-D} \quad (1)$$

(für hinreichend kleine r), mit nicht notwendigerweise ganzzahligem D , so heisst D die fraktale Dimension^[*] des Objekts. D misst also, wie stark die Kugelanzahl $N(r)$ mit kleiner werdendem Radius r wächst; je grösser D , um so unregelmässiger das Objekt. Eine ähnlich anschauliche Weise, die raumfüllende Tendenz und damit D zu messen, besteht darin, dass man konzentrische Kugeln um einen ausgewählten Punkt des Objekts legt und die Masse (in der Mathematik: Hausdorff-Masse) $M(l)$ bestimmt, die von einer Kugel mit dem Radius l ausgeschnitten wird; für abnehmendes l gilt sodann

$$M(l) \sim l^D \quad (2)$$

(ein einfacher Beweis für die Äquivalenz der Gleichungen (1) und (2) ist in^[9] zu finden).

Die Relationen (1) und (2) sind schon der Grundstock für viele Anwendungen: Tabelle 2 nimmt einige der Methoden vorweg, mit denen man in Tabelle 3 aufgeführte Dimensionen erhält. Sie nimmt vorweg, dass Überdeckungen auch mit anderen «Referenz-Maßstäben» (oder Sonden) als Kugeln möglich sind, dass Masse in sehr verschiedenartigen Einheiten gezählt werden kann, und dass die Potenzgesetze (1) und (2) nicht nur obere (durch die endliche Objektgrösse bedingte), sondern in der Praxis auch untere, z. B. atomare Gültigkeitsgrenzen haben.

Solcher Spielraum und (damit zusammenhängend) andere angekündigte Eigenschaften, vor allem die Selbstähnlichkeit, sollen im folgenden an einem maximal expliziten Beispiel sichtbar gemacht werden. (Hier gilt vielleicht noch mehr als für andere Symmetrien (Tabelle 1), dass ausgewählte Beispiele praktisch stellvertretend für die ganze Theorie sein können^[3].) Das Beispiel, Fig. 3, ist eine Kurve, die das Profil einer zerklüfteten Oberfläche modelliert. Durch Abzählen der Kugeln in Fig. 3 findet man

$$N(1) = 1$$

$$N\left(\frac{1}{3}\right) = 4$$

$$N\left(\frac{1}{9}\right) = 16$$

·
·
·

[*] Das Wort «Objekt» wird im allgemeinsten Sinne verwendet. Es kann eine Kurve (auch verzweigt), Fläche, aber ebenso eine nicht zusammenhängende Menge bezeichnen.

[**] Im Gegensatz zur topologischen Dimension D_{top} , die nur ganzzahlige Werte annehmen kann. Fraktale im eigentlichen Sinne sind Objekte mit $D > D_{\text{top}}$.

$$N\left(\frac{1}{3^k}\right) = 4^k = \left(\frac{1}{3^k}\right)^{-\ln 4 / \ln 3} \quad (3)$$

und durch Vergleich mit Gleichung (1) also die Dimension $D = \ln 4 / \ln 3 = 1.26$ für diese Kurve. In der Tat kann man hier weit mehr als nur von Grund auf das Vorliegen einer gebrochenen Dimension sehen:

1) Der Ausdruck $N(r) \cdot 2r$ ist offensichtlich die Länge der Kurve gemessen in Schritten der Länge $2r$, und strebt für $r \rightarrow 0$ gegen die absolute Länge der Kurve. Für $D > 1$ divergiert aber $N(r) \cdot 2r$ wie r^{1-D} , d. h. eine fraktale Kurve hat keine endliche Länge. Analog hat eine fraktale Fläche keinen endlichen Flächeninhalt. Wie Fig. 3 zeigt, rührt dies daher, dass die Kurve per Konstruktion Struktur bei allen Längen hat, dass sie auch bei noch so kleinen Längen nicht glatt wird. (Somit wird auch anschaulich, dass die Kurve in keinem Punkt eine Tangente besitzen kann.) In der Praxis gibt es solche Fortsetzung ins Infinitesimale natürlich nie, sondern Unregelmässigkeit hört stets irgendwann auf, im Kleinen wie im Grossen. Die zugehörigen Grenzen des Potenzgesetzes (1) bezeichnet man als inneren und äusseren «Cutoff».

einfach viel kleiner als die Wellenlänge des Lichts ist.

2) Die Ursache dafür, dass $N(r)$ für $r \rightarrow 0$ schneller als r^{-1} wächst, ist – wie bereits erwähnt – das Vorhandensein von Struktur bei allen Längen. Dass dieses schnellere Wachstum einem Potenzgesetz folgt, rührt daher, dass die Struktur bei allen Längen *dieselbe* ist (für Konstruktionen, wo das nicht zutrifft, vgl.^[3c], p. 148). Tatsächlich schneidet jede der Kugeln in Fig. 3 ein perfektes verkleinertes Abbild der Gesamtkurve aus. Also spiegelt das Resultat (3) wider, dass die Kurve aus $m = 4$ Stücken besteht, wovon jedes eine Verkleinerung der ganzen Kurve auf $\lambda = \frac{1}{3}$ der ursprünglichen Grösse ist, und dass demzufolge (!) jedes dieser 4 Stücke sich seinerseits aus 4 Kopien der Grösse $\frac{1}{9}$ der ursprünglichen Kurve zusammensetzt, usw. Diese Art von Symmetrie, bei der das Ganze geometrisch ähnlich seinen Teilen ist, heisst Selbstähnlichkeit und ist einer der Angelpunkte der fraktalen Geometrie. Sie erzeugt eine nicht abbrechende Hierarchie von identischen Strukturmerkmalen; sie bewirkt, dass das Objekt bei allen Vergrösserungen gleich aussieht (Dilatationsinvarianz). Wie leistungsfähig der Begriff ist, verdeutlicht

Tabelle 2. Verschiedene Implementierungen der Gleichungen (1) und (2). In den Abschnitten 4, 6 und 7 wird auf einige davon zurückgegriffen. Die Proportionalitätsfaktoren in (1) und (2) sind implementierungsabhängig, der interessierende Exponent D dagegen nicht.

Objekt	Identifikation von	als Anzahl
Oberfläche	$N(r)$	Adsorbtmoleküle (Radius r oder Querschnitt $\sim r^2$) pro Monoschicht
	$M(l)$	Adsorptionsplätze im Umkreis l eines vorgegebenen Platzes ^[a]
Oberflächenprofil, Kettenpolymer, Molekültrajektorie in Flüssigkeit	$N(r)$	Schritte der Länge $2r$, um die Kurve abzuschreiten
Seltsamer Attraktor u. a. m.	$N(r)$	nichtleerer Zellen (Seitenlänge r) eines über das Objekt gelegten Gitters
Ketten-, verzweigtes oder vernetztes Polymer, dendritisches Aggregat	$M(l)$	Monomere bzw. Primärteilchen im Abstand $\leq l$ vom gewählten Zentrum ^[a]

[a] Wenn kleine Objektexemplare im wesentlichen gleich typischen Fragmenten eines grossen Exemplars sind (z. B. bei Polymeren), kann man $M(l)$ auch mit der Gesamtanzahl Adsorptionsplätze, Monomere etc. identifizieren, die ein Objekt mit Durchmesser $2l$ oder Gyrationradius l enthält.

Die Abstraktion «fraktal» ist dann von genau derselben Art wie die Abstraktion «planar» für ein Objekt, das über einen mehr oder weniger grossen Bereich von r der Beziehung (1) mit $D = 2$ gehorcht: Folgerungen aus der Fraktalität sind in diesem Fall einfach an entsprechende endliche Intervalle der jeweiligen Variablen geknüpft (endlich im Sinne, dass nur endlich viele Grössenordnungen überstrichen werden). Oft geht es sogar nur darum, dass eine problemspezifische Länge gut zwischen innerem und äusserem Cutoff liegt. Beispiel: Wird monochromatisches Licht an der Oberfläche in Fig. 3 gestreut, so ist es unwesentlich, ob der innere Cutoff = 0 oder

nochmals Gleichung (3): Es sind genau die Selbstähnlichkeitszahlen $m = 4$ und $\lambda = \frac{1}{3}$ (vgl. auch die Konstruktionsvorschrift für die Kurve), die über die Gleichung

$$m \lambda^D = 1 \quad (4a)$$

die Dimension $D = \ln 4 / \ln 3$ festlegen. Allgemeiner: lässt sich ein Objekt in m Teile zerlegen, wovon der i -te eine Verkleinerung des Objekts auf den Bruchteil λ , der ursprünglichen Grösse ist ($i = 1, \dots, m$), so ist D gegeben durch

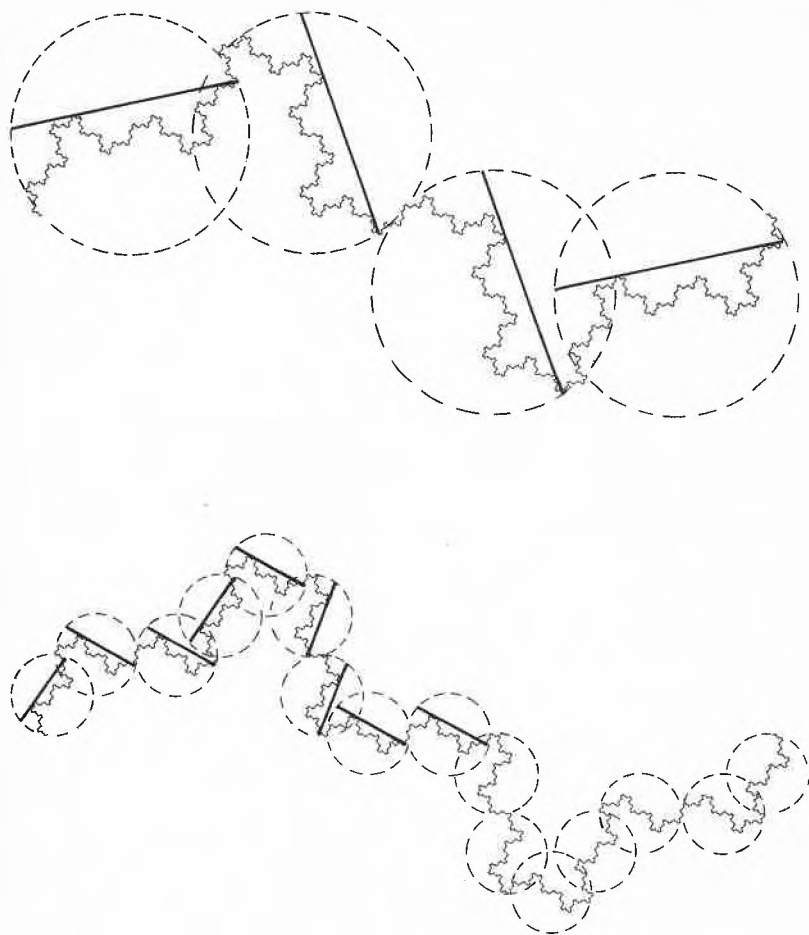


Fig. 3. Abfragen eines Oberflächenprofils («fraktaler Sägezahn») mit immer kleineren Maßstäben. Gezeigt sind die Überdeckungen mit Kugeln vom Radius $r = 1/3$ und $r = 1/9$ (der Abstand zwischen Kurvenanfang und -ende ist 2) sowie dazu äquivalente Bedeckungen der Oberfläche mit adsorbierten Molekülen, schematisch dargestellt als Balken. Die Konstruktion der Kurve ist einfach: Man beginnt mit einer Basisgeraden der Länge 2, errichtet über der linken und unter der rechten Hälfte je ein gleichschenkeliges Dreieck (Schenkellänge $2/3$), und eliminiert die Basisgerade wieder. Damit hat man ein Geradenstück der Länge 2 ersetzt durch einen Sägezahn, bestehend aus vier Geradenstücken, jedes mit der Länge $2/3$. Dieses Prinzip wird iteriert: Im zweiten Schritt wird jedes der vier Stücke mit der Länge $2/3$ ersetzt durch einen Sägezahn aus Stücken mit der Länge $2/9$; im dritten Schritt werden Zähne mit der Seitenlänge $2/27$ erhalten; usw. Zahlreiche analoge Konstruktionen findet man in den Büchern von Mandelbrot^[3].

$$\sum_{i=1}^m \lambda_i^D = 1 \quad (4b)$$

(^[3c] p. 56, ^[15] ^[16]). Für Modelle wie in Fig. 3, 8a und 10 reduziert sich somit die Dimensionsbestimmung auf simple Inspektion. Schliesslich: Selbstähnlich und daher der Beziehung (4) genügend sind auch ein Geradenstück, ein Quadrat usw.! So lässt sich ein Quadrat mit der Seitenlänge 1 in $m = 1/\lambda^2$ Quadrate der Seitenlänge λ unterteilen, mit $\lambda = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \dots$; ja, hier erkennt man besonders deutlich, wie sich die Gleichungen (1) und (4a) gegenseitig bedingen.

[*] Man kann Gleichung (4b) auch durch passende Mittelung der λ_i aus Gleichung (4a) herleiten. Das ergibt die Regel (z. B. für die Übertragung des Potenzgesetzes (6) auf polydisperse Pulver), dass für D-dimensionale Objekte Längenmittel als Mittelwerte der Ordnung D zu nehmen sind (vgl. auch Gleichung (2)).

3) Aus dem Zusammenhang (4) zwischen Dimension und Selbstähnlichkeit folgt, dass D nur davon abhängt, wie rasch sich die Unregelmässigkeiten bei zunehmender Auflösung vervielfachen (wiederholen), nicht aber davon, welche Form sie selbst haben. (Insbesondere können also verschiedene Objekte gleiche Dimension haben; ein Beispiel dafür sind die Kurve in Fig. 3 und die vielzitierte Koch-Kurve^[3]). Dies zeigt, dass das Potenzgesetz (1) nicht strikte Selbstähnlichkeit erfordert, dass Selbstähnlichkeit im statistischen Sinne genügt: Ausschlaggebend ist nicht, was in Fig. 3 eine Kugel mit dem Radius r im Detail enthält, sondern nur, dass ihr Inhalt bei der Überdeckung mit kleineren Kugeln (Radius λr) im Mittel $m = 1/\lambda^D$ Stück (Gleichung (4a)) davon erfordert. So verallgemeinerte Selbstähnlichkeit (und nur diese kann man in der Natur erwarten) ist notwendig und hinreichend für die Gültig-

keit von Gleichung (1); die Cutoffs bezeichnen, wo sie beginnt und aufhört. Die Irrelevanz der spezifischen Einzelgestalt (lokale Form) der Unregelmässigkeiten hat weitere Folgen: Es ist sie, die alle die Varianten der Dimensionsbestimmung in Tabelle 2 ermöglicht (Fig. 3 gibt ein unabhängiges, nichtstatistisches Beispiel dafür); die garantiert, dass D eine globale Eigenschaft (Unregelmässigkeitsbeschreibung über viele Grössenordnungen) *einschliesslich* der Stabilität gegenüber Strukturfluktuationen ist. Damit erhält die fraktale Dimension auch eine statistisch-«mechanische» Komponente, und es sind in der Tat wohldefinierte Parallelitäten zur statistischen Thermodynamik^[9, 11, 16], die der fraktalen Beschreibung eine ähnliche Universalität verleihen. In der Breite ist diese Universalität durch Tabelle 3 dokumentiert. In der Bedeutung, dass – für eine gegebenes System – alle Unregelmässigkeitseffekte in führender Ordnung durch nichts mehr als D bestimmt sind (Skalengesetze)^[17], wird sie in den folgenden Abschnitten erläutert. Die Skalengesetze, d. h. dass die Exponenten solcher Unregelmässigkeitseffekte nicht unabhängig voneinander sind, entsprechen den gruppentheoretischen Auswahlregeln in Tabelle 1.

4. Fraktale und subfraktale Katalysatoroberflächen

Das experimentelle Kernstück fraktaler Oberflächenchemie ist der Befund^[11, 16, 43, 44], dass für umfangreiche Mengen von Adsorptionsdaten die Potenzgesetze

$$n \sim \sigma^{-D/2} \quad (5)$$

$$n \sim R^{D-3} \quad (6)$$

gültig sind. Diese beschreiben, wie n , die Anzahl Mole Adsorbt pro Monoschicht und Gramm Adsorbens, abhängt von der Grösse des Adsorbttmoleküls (Querschnittsfläche σ) bzw. von der Grösse der Adsorbenspartikeln (effektiver Radius R , definit gewähltes Adsorbt). D ist die fraktale Dimension des jeweiligen Adsorbens^[18]. Gleichung (5) ist die Erweiterung von Zeile 1 in Tabelle 2 auf nicht kugelförmige (aber einander geometrisch ähnliche) Moleküle. Gleichung (6) entspricht Zeile 2 in Tabelle 2 (Fussnote) und setzt voraus, dass Adsorbenteilchen im wesentlichen

[*] Dies im Einzelfall zu explizieren, ist eine der vornehmen Aufgaben der Theorie. Die andere wichtige (komplementäre) Frage ist die nach den Gesetzmässigkeiten, mit denen die Natur fraktale Strukturen überhaupt erzeugt (Abschnitt 7). Dort kommt die statistische Mechanik besonders zum Zug.

[**] In fast allen Fällen ist das die Dimension der Oberfläche; dann ist $2 \leq D < 3$. $D < 2$ kann aber vorkommen, wenn Moleküle selektiv nur an einer bestimmten Teilmenge der Oberfläche (z. B. Kanten) adsorbiert werden. Dann ist (wie beim Beispiel Pt, vgl. Abschnitt 4.3) D die Dimension dieser Teilmenge statt der Oberfläche als Ganzes.

Tabelle 3. Fraktale Objekte in der Natur. Viele sind Beispiele für «schlecht kondensierte Materie» und zeigen, wie wohldefiniert solche sein kann. Viele entsprechen (eventuell sich selbst überschneidenden) räumlichen Kurven und können somit durchaus die Dimension $D > 2$ haben.

Objekt ^[a]	D
Küstenlinien ^[3]	≈ 1.2 ^[b]
Landschaften ^[3]	≈ 2.2 ^[b]
Wolkenoberflächen (experimentell ^[17] wie auch nach der Theorie der Turbulenz ^[18])	2.35
Dendritische Strukturen in der Ebene (Blitze ^[19] , elektrolytische Zn-Abscheidungen ^[20] , Aggregate von kolloidalen Au-Teilchen ^[21] , viskose Finger ^[22] , mikrobiologische Wachstumsformen ^[23]) ^[c]	≈ 1.7
Dendritische Aggregate im Raum (elektrolytische Cu-Abscheidungen ^[25] , pyrogene SiO ₂ -Kolloidagglomerate ^[26] , Immunglobulin-Koagulate ^[27]) ^[c]	2.1–2.5
Cluster von kolloidalen Pb-Teilchen auf Ge (Perkolation in der Ebene) ^[28]	1.9
Vernetzte Polymere, Gele (Perkolation im Raum) ^[29, 30]	2.5
Verzweigte Polymere in verdünnter Lösung («lattice animals») ^[30, 31]	2
Kettenpolymere in gutem Lösungsmittel («self-avoiding random walk») ^[30]	5/3
Kettenpolymere in schlechtem Lösungsmittel oder Schmelze («simple random walk») ^[30] , Brownsche Bewegung in zwei und drei Dimensionen ^[31] ^[d] (auch Molekültrajektorien in Flüssigkeit ^[32])	2
Diffusionsfront in der Ebene ^[33]	1.76
Kritische Fluktuationen in Phasenübergängen ^[34]	aus kritischen Exponenten
Seltsame Attraktoren in dynamischen Systemen (inklusive chemischer Kinetik) ^[3, 5, 35] ^[e] oder chaotische Überbleibsel invarianter Tori in konservativen Systemen ^[37]	$\leq$ Dimension des Phasenraums
Energie-Niveaus in Molekülen ^[38] und Metall/Isolator-Systemen ^[39]	< 1
Skelett von Proteinen ^[40]	1.3–1.8
Oberfläche von Proteinen ^[41] (vgl. auch Abschnitt 6)	≈ 2.2
Festkörperoberflächen im molekularen Bereich (Abschnitte 4–7)	2–3
Metallbruchflächen im μm -Bereich ^[42]	2.1–2.3

^[a] Literaturhinweise beziehen sich auf allgemeine Darstellungen oder Quellen für weitere Referenzen; sie zielen weder auf Vollständigkeit noch auf historische Urheberschaft.

^[b] Illustrationen des allgemeinen Satzes^[3] (vgl. auch ^[41a]), dass ein typischer Schnitt durch ein D-dimensionales Objekt die Dimension $D - 1$ hat.

^[c] Siehe auch Abschnitt 7 und ^[24].

^[d] Der Beweis ist zu einfach, um hier vorenthalten zu werden: Für ein in $d = 1, 2, 3, \dots$ Dimensionen diffundierendes Teilchen (Zufallsweg) gilt bekanntlich $l \sim \sqrt{t}$ für die mittlere zurückgelegte Distanz l als Funktion der Zeit t . Da für $d = 2, 3, \dots$ der Prozess nicht rekurrent, d.h. der Bruchteil der mehrfach besuchten Punkte verschwindend ist, kann t als «Masse» der Trajektorie identifiziert werden. Durch Vergleich von $t \sim l^2$ und Relation (2) wird $D = 2$ erhalten.

^[e] Für andersartige fraktale Analysen chaotischer Kinetik vgl. ^[36].

einander geometrisch ähnlich sind. Unter diesen Bedingungen sind (5) und (6) äquivalent: Bei (5) wird die Oberfläche mit verschiedenen grossen Kopien einer Referenzsonde abgetastet; bei (6) werden verschiedene grosse Kopien der Oberfläche mit ein und derselben Sonde untersucht, wobei die Gültigkeitsintervalle für σ bzw. R ineinander umgerechnet werden können. Das Gültigkeitsintervall für σ heisst der zu D gehörige Maßstabsbereich («yardstick range»). Für Einzelheiten (Herleitung, Abschwächung von Bedingungen, Mindestgrösse des Maßstabsbereichs u.a.m.) siehe ^[9, 11, 16]. Hier sollen drei Katalysator-Beispiele, darunter erstmals eine Metalloberfläche, erörtert werden. Andere untersuchte Katalysatoren sind ein Zeolith ($D = 2.0$, glatte Röhren)^[43c] und Kaolinit ($D = 2.9$, vertikal gezeichnete Silicatschichten enden an der Oberfläche mit einem Profil wie Fig. 1b)^[11, 43e].

4.1. Kieselgel ($D = 3.0$)

Historisch das erste Beispiel^[43a] überhaupt, basierend auf Gleichung (5) und Literaturdaten, war Kieselgel (Silicagel), mit $D = 2.94 \pm 0.04$. Neueste Experimente^[45, 47] mit einem vergleichbaren Kieselgel bestätigen und erweitern jenes Resultat aufs eindrucklichste: Fig. 4 gibt die Adsorption

von verschiedenen grossen Alkoholmolekülen wieder. Die Gerade zeigt, wie gut Gleichung (5) erfüllt ist; die Steigung ergibt $D = 2.97 \pm 0.02$. Aus Gleichung (5), d.h. Adsorption an Fraktionen unterschiedlicher Teilchengrösse ($R = 35\text{--}113 \mu\text{m}$) desselben Materials, resultiert $D = 2.96 \pm 0.04$

mit *tert*-Amylalkohol (aus Decalin) als Referenzadsorbt; im wesentlichen das gleiche Ergebnis wird mit anderen Referenzmolekülen als Adsorpt erhalten^[45]. Kleinwinkel-Röntgenstreuung (Abschnitt 5) am selben Material findet $D = 3$ in einem Bereich von $1\text{--}1000 \text{ \AA}^2$ ^[47].

Mit einer Dimension von praktisch 3 ist also die Kieselgeloberfläche in einem wohldefinierten Sinne volumenähnlich (fraktale Modelle für diese Extremsituation werden in^[16] diskutiert; es sind Abwandlungen des Menger-Schwamms in Fig. 10). Die Oberfläche ist so zerklüftet und porös, dass sie beinahe einen 3-dimensionalen Körper ausfüllt; dass eine Zerkleinerung der Kieselgellteichen keinen Zuwachs an Oberfläche mehr bringt (Gleichung (6) für $D = 3$); dass eine Verdoppelung des Moleküldurchmessers zu einer Halbierung des scheinbaren (mit dem entsprechenden Molekül gemessenen) Flächeninhalts führt.

Die katalytische Bedeutung von Kieselgel liegt vor allem in seiner Verwendung als Träger für hochdisperse Metallkatalysatoren^[48], aber auch – nach spezieller Behandlung (Neutronenbeschuss^[49], Promotion schon mit Spuren von Al^[50], Halogenierung^[50]) – in der Eigenschaft einer Lewis/Brønsted-Säure für Doppelbindungsverschiebungen und Cracken von Kohlenwasserstoffen. In diese katalytischen Funktionen greift die fraktale Oberflächenstruktur von Kieselgel auf sehr vielfältige Weise ein: Das Resultat $D = 3.0$ im molekularen Bereich bestimmt

- den Massetransport (Diffusion, Knudsen-Fluss) durch Mikro- und Mesoporen (Gleichungen (9) und (10)); häufig ist das der geschwindigkeitsbestimmende Schritt;
- die Grössenverteilung von Metallkristalliten, falls direkt durch Porengrösse bestimmt (Gleichung (9)), oder die Oberflächendiffusion von Metallatomen, falls die Kristallite noch reifen (Gleichung (14));

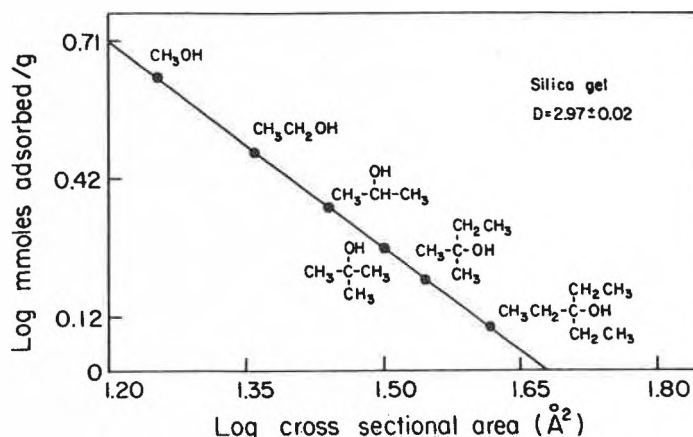


Fig. 4. n, σ -Werte für die Adsorption von Alkoholen aus Toluol an Kieselgel (Woelm, No. 04662, $500\text{--}600 \text{ m}^2/\text{g}$ N_2 -BET-Oberfläche, $60 \text{ \AA}$ nomineller Porendurchmesser). σ wurde auf Standardweise (kugelförmige Moleküle) aus dem Molvolumen (liq.) des jeweiligen Alkohols berechnet. Der damit ausgemessene Maßstabsbereich beträgt $18\text{--}42 \text{ \AA}^2$ (Quelle: ^[45]).

- die Oberflächendiffusion von Reaktanden, Katalysatorgiften etc. im Falle von Metall-Träger-Wechselwirkung^[48];
- die eduktabhängige Zugänglichkeit der aktiven Zentren (Gleichung (12));
- die Konformationsanalyse von adsorbierten Edukten (Ermittlung von σ aus Gleichung (5); z. B. wurde so auf Kieselgel die Konformation von 1-Butanol bis 1-Dodecanol untersucht^[45]).

4.2. Poröses Al_2O_3 ($D = 2.8$)

Die katalytische Rolle von Aluminiumoxid (γ - und η -Formen) ist sehr ähnlich der von Kieselgel, jedoch hat Al_2O_3 als selbständiger Katalysator ein erheblich breiteres Wirkungsfeld als SiO_2 ^[48, 51]: Al_2O_3 katalysiert auch Gerüstumwandlungen und Deuterierung von Kohlenwasserstoffen, *cis/trans*-Isomerisierung von Alkenen, Dehydrierung von Alkoholen. Diese Reaktionen benötigen mehr Platz an der Oberfläche als die sowohl an SiO_2 wie an Al_2O_3 ablaufenden Doppelbindungsverschiebungen und Fragmentierungen. Tatsächlich ist eine Oberflächendimension von 3 für Kieselgel die denkbar schlechteste Voraussetzung für raumbeanspruchende Reaktionen (bei $D = 3$ füllt jedes adsorbierte Molekül eine ganze Mikropore). Dies deutet darauf hin, dass es unter anderem solche sterisch ungünstigen Verhältnisse sind, die den katalytischen Wirkungsbereich von Kieselgel limitieren^[1]. Dann muss aber die Al_2O_3 -Oberfläche eine merklich offenere Struktur, d. h. eine niedrigere Dimension als Kieselgel aufweisen. Genau das findet man im Experiment (Fig. 5).

Diese Fallstudie zeigt, dass man mit Gleichung (5) das Vorliegen einer bestimmten Dimension sehr wohl über viele Größenordnungen von σ verfolgen kann, wenn man geeignete Polymere als Maßstabsmoleküle nimmt (ein weiteres Beispiel ist Aktivkohle^[43c]). Hier sind es kugelförmig verknäuelte Kettenmoleküle, die wohldefinierte Sonden ergeben. Wesentlich ist, dass die Polymermoleküle, wie im vorliegenden Fall^[52], sich aus sterischen Gründen in den Poren nicht entknäueln können, d. h. im gelösten und adsorbierten Zustand dieselbe Gleichgewichtsstruktur haben. Das ist in krassem Gegensatz zu starker Adsorption an einer ebenen Oberfläche (Abstossung der Monomereinheiten innerhalb der Kette, Anziehung zwischen denselben und der Oberfläche), wo sich die Ketten auseinanderfalten und quasi eine Monoschicht von Monomeren bilden. Damit stellt Fig. 5 nicht nur ein Beispiel für fraktale Moleküle ($D = 2$ wegen schlechtem Lösungsmittel, vgl. Tabelle 3) auf einer fraktalen Oberfläche ($D = 2.8$, bestä-

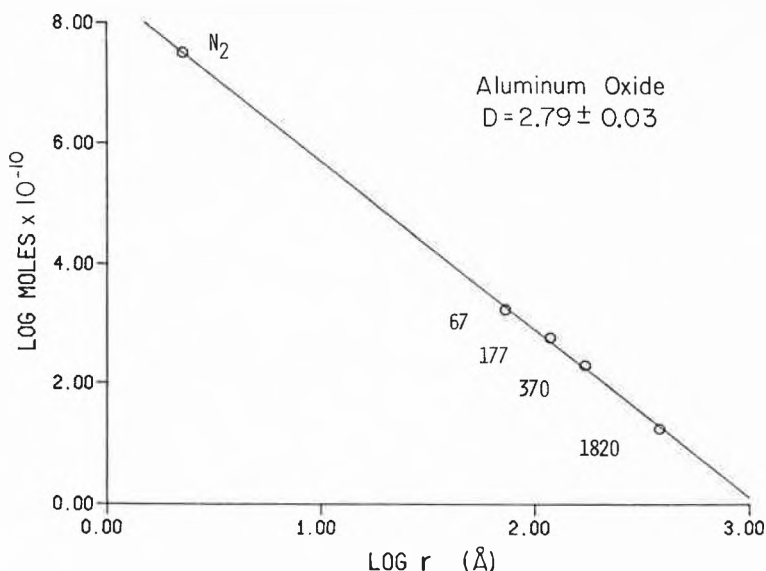


Fig. 5. Adsorption von N_2 und Polystyrolmolekülen an Al_2O_3 (Alcoa, «Activated Alumina Grade F-20», $310 \text{ m}^2/\text{g}$ N_2 -BET-Oberfläche). Aufgetragen ist adsorbierte Menge n gegen Molekülradius r (für N_2 aus Molvolumen (liq.), für Polystyrol Gyrationsradius aus Lichtstreuung); D ergibt sich also aus $n \sim r^{-D}$. Die Radien entsprechen einem Maßstabsbereich von $16\text{--}4.5 \times 10^5 \text{ Å}^2$. Eingezeichnete Zahlen sind Werte für Molmasse $\times 10^{-3}$ des jeweiligen Polystyrols (Quelle: ^[43d]; experimentelle Daten aus ^[52]).

tigt aus Poren-Daten^[52] und Gleichung (9)) dar, sondern ebenso dafür, dass die Dimension einer Oberfläche grundsätzlich ein thermodynamisches Gleichgewicht verändern kann.

4.3. Pt-Kristallitkanten ($D = 1.7$)

Im System aus feinverteiltem Platin auf Kieselgel, einem der gebräuchlichsten Katalysatoren, kann die Grösse der Pt-Teilchen (in situ erzeugt, Durchmesser ≈ 10 bis 100 Å) durch die Präparationsbedingungen gesteuert werden. Zur Bestimmung

der aktiven Pt-Oberfläche wird häufig die Chemisorption von H_2 herangezogen^[48, 53] und das Verhältnis p der Anzahl adsorbierter H-Atome zur Anzahl Pt-Atome insgesamt gemessen (das entspricht der Molzahl n in den Gleichungen (5) und (6)). Da Elektronenmikroskopie und andere Untersuchungen deutliche Pt-Kristallite zeigen^[54] und somit $D = 2$ für deren Oberfläche implizieren^[1], erwartet man die klassische Be-

[*] Es gilt^[55], dass die Oberfläche jedes konvexen Körpers die Dimension $D = 2$ hat.

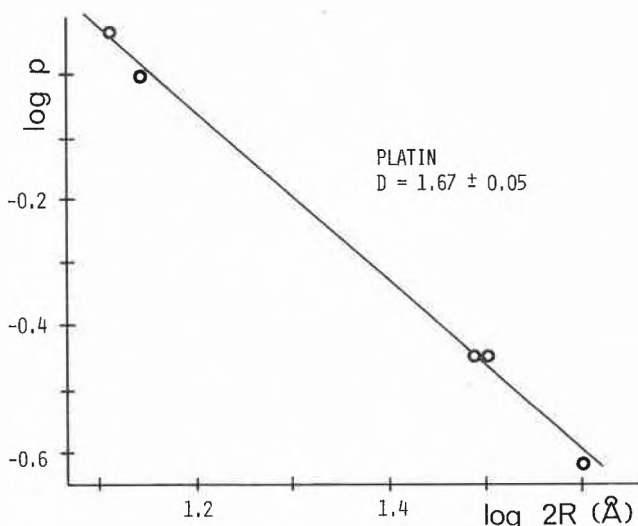


Fig. 6. Chemisorption von H_2 an Pt auf Kieselgel. Atomverhältnis $H:Pt$ (p) als Funktion des elektronenmikroskopisch ermittelten Pt-Kristallitdurchmessers ($2R$, $13\text{--}40 \text{ Å}$). Die Adsorptions-Dimension D ergibt sich aus Gleichung (6) mit p statt n (Quelle: ^[56]; Messungen: ^[57]).

[*] Bei Metallkatalysatoren auf Kieselgel ist dies anders, weil Metallkristallite nur in grösseren Poren, und zwar freistehend, vorhanden sind.

ziehung $p \sim R^{-1}$ (Gleichung (6) mit $D = 2$) für p als Funktion des Pt-Teilchenradius R . Experimentelle Daten befolgen aber Gleichung (6) durchwegs mit $D = 1.7$ ^[56]: Für eine Messreihe ist dies in Fig. 6 illustriert; Messungen anderer Autoren, bei denen R aus Röntgendiffraktionsdaten gewonnen wurde, ergeben dasselbe.

Die Erklärung hierfür ist^[56]: Die Adsorption von H_2 findet selektiv nur an den Kanten der Kristallite statt, und diese Kanten bilden ein fraktales Netzwerk (Kurve) der Dimension 1.7. Die Oberfläche als Ganzes hat die Dimension 2. Ein solcher Pluralismus von Dimensionen ergibt sich immer dann, wenn Unregelmässigkeiten (Kanten, Ecken) genügend zerstreut, vereinzelt vorliegen, dass die Oberfläche rektifizierbar und somit 2-dimensional bleibt (Fig. 7). Solche Oberflächen werden sub-

ähnlichkeitsbereich für abnehmende Temperatur $T < \text{«roughening temperature»}$. Selbst quantitativ besteht auffällige Übereinstimmung: Untersuchungen von Burkov^[59] liefern starke Indizien dafür, dass dort – wenn die interatomare Wechselwirkungsenergie für grosse Abstände $|\vec{x}|$ wie $|\vec{x}|^{-\gamma}$ abfällt – die Kantengesamtheit die Dimension

$$D > 1 + \frac{2}{\gamma - 2}$$

hat. Für van-der-Waals-Anziehung ($\gamma = 6$) führt dies zu $D > 1.5$, passt also ausgezeichnet zum Befund $D = 1.7$ in Fig. 6.

Solche Subfraktalität impliziert mehr als bloss das verfeinerte Bild, dass Wasserstoff

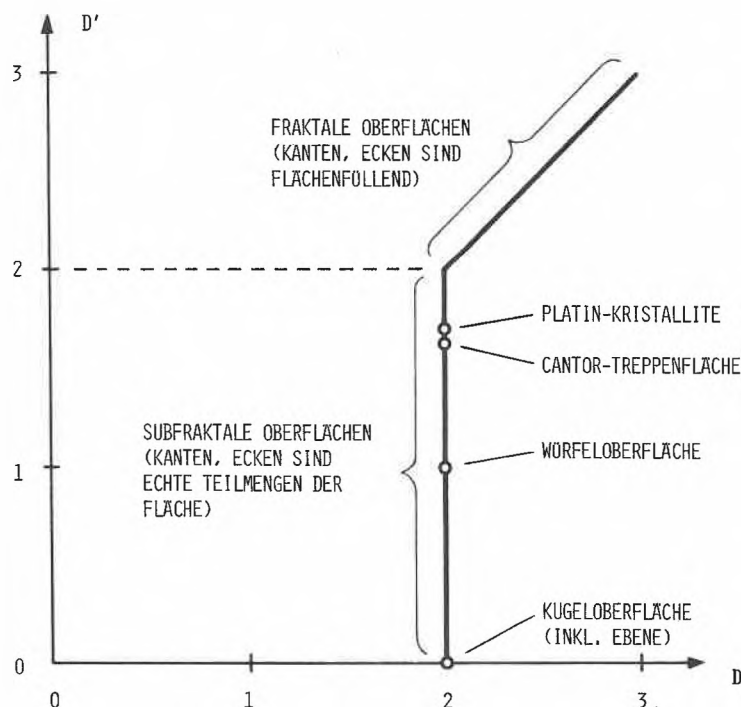


Fig. 7. Dimension D' der Menge aller Kanten- und Eckpunkte (d. h. wo die Oberfläche den Krümmungsradius 0 hat) in Abhängigkeit der Oberflächendimension D . D' ermöglicht also die Unterscheidung verschiedener Oberflächen mit $D = 2$ (nicht aber mit $D > 2$). Genau das Gegenteil vermag die sogenannte Lakunarität^[13, 16, 55]: Sie ist stets gleich 0 für $D = 2$, kann aber verschiedene Oberflächen mit gleichem $D > 2$ unterscheiden.

fraktal genannt; für Katalysatoren sind sie in^[16] vermutet worden (die dort verwendeten Cantor- und Lévy-Treppenfunktionen^[3] für Oberflächenprofile kommen aber – mangels Konvexität – nur für mikroskopische Modelle oder Nichtgleichgewichtssituationen in Frage). Fig. 8 zeigt, dass eine subfraktale Pt-Oberfläche sich sehr gut mit klassischen Modellen für Pt verträgt, ja dass von der statistischen Thermodynamik fraktale Kantensysteme sogar vorausgesagt werden^[59, 60] (mit wachsendem Selbst-

an Platin statt als 2-dimensionale Monoschicht als 1.7-dimensionale Submonoschicht vorliegt; sie impliziert, dass sogenannte struktur-unempfindliche Reaktionen^[58, 61], d. h. Prozesse, bei denen die katalytische Aktivität a proportional zur Grösse p ist (viele Hydrierungs- und Isomerisierungsreaktionen gehören dazu), in Wirklichkeit kantenkontrolliert sind (vgl. auch Abschnitt 6). Hier gibt also die fraktale Dimension Hinweise auf die Struktur aktivierter Komplexe an der Oberfläche.

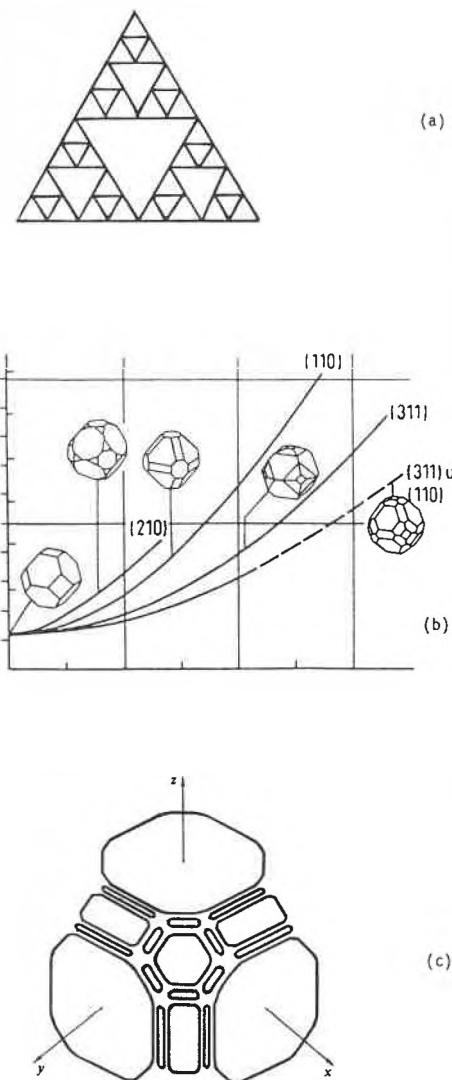


Fig. 8. Veranschaulichung der fraktalen Kantenstruktur von Pt-Kristalliten. (a) Sierpiński-Kurve^[3] (erste drei Schritte der Konstruktion, $D = \ln 3 / \ln 2 = 1.58$) als Karikatur einer Aufsicht des Kanten-Netzwerks. – (b) Traditionelle Kubooktaeder-Modelle für Pt mit Vorstufen von selbstähnlicher Kantenstruktur (Quelle: [58]). – (c) Unendlich viele, immer kleinere Facetten eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Kristalls (schematisch, $T = 0$ K) mit interatomarer Wechselwirkung grosser Reichweite (Quelle: [59]).

5. Streuung an fraktalen Objekten

Bedenkt man, dass wir durch einfaches Hinschauen die Rauigkeit einer Gebirgslandschaft und somit deren fraktale Dimension wahrnehmen können, so wird deutlich, dass im Prinzip jedes Streuexperiment Information über die Dimension des zugrundeliegenden Zielobjekts enthält. Nicht selbstverständlich ist, dass Experimente bei einer einzigen Wellenlänge solche Information liefern können (Tabelle 4, Zeilen 2–5; nur die Situation in Zeile 1 benötigt für die D -Bestimmung eine Ausmessung, nämlich des Schattens, mit verschiedenen Maßstäben). Je nach Streuprozess und Detektion tritt somit D auf sehr

Tabelle 4. Manifestation der fraktalen Dimension in verschiedenen Streuprozessen (Wellenlänge konstant). Vorwärts- bzw. Rückwärtsstreuung bedeutet, dass das Objekt (O: Oberfläche, A: Aggregat) im wesentlichen transparent bzw. reflektierend ist. Alle Situationen ausser der ersten erfordern, dass die Projektile das gesamte Objekt erreichen können. Der einfallende Strahl ist kontinuierlich, wo nicht anders vermerkt. Die Potenzgesetze gelten für kleines z , θ , I_0 bzw. grosses τ . Pro memoria: Wellenlängen $>$ äusserer Cutoff können die fraktale Struktur nicht auflösen.

Streuung, Objekt	Wellenlänge innerer Cutoff	Dimension D aus
rückwärts (O, A)	< 1	Schatten, Projektionstheorem ^[3c, 62] : $D(\text{Schatten}) = \min \{2, D\}$
vorwärts oder rückwärts (O)	> 1	Intensitätsfluktuationen ΔI (örtlich) als Funktion des Detektorabstands z : $\Delta I \sim z^{(3-D)/2}$ ^[63]
rückwärts, gepulst (O)	> 1	Echo (Intensität I) als Funktion der Zeitverzögerung τ : $I \sim \tau^{D-4}$ ^[64]
vorwärts (O, A)	< 1	Intensität I als Funktion des Streuwinkels θ : $I \sim \theta^{D-6}$ für Oberflächen $I \sim \theta^{-D}$ für Aggregate } vgl. Text
reaktiv (O, A)	< 1	Anzahl reaktiver Ereignisse, N , als Funktion der einfallenden Intensität I_0 : $N \sim I_0^{D/2}$ ^[16, 65]

verschiedene Weise zutage. Entsprechend vielfältig ist das Angebot an Alternativen zu den bisher diskutierten Methoden (Tabelle 2 sowie Gleichungen (5) und (6)) der Dimensionsbestimmung. Für poröse, verborgene Oberflächen schränkt die Erreichbarkeitsbedingung (Tabelle 4) die Auswahl allerdings ein. In der Tat folgt aus Zeile 1, dass diese Bedingung nur dann automatisch erfüllt ist (für beliebige Projektile und Richtungen), falls $D < 2$ ^[7]. Für den molekularen Bereich kommen dann nur noch die beiden letzten Methoden, Untersuchung mit Röntgenstrahlung oder Neutronen, in Frage. Von diesen wird hier die Kleinwinkelstreuung (Zeile 4) näher betrachtet.

Sie beruht darauf, dass die gestreute Intensität I im wesentlichen die Fourier-Transformierte der Elektronendichte- bzw. Kerndichte-Korrelationsfunktion ist. Für grosse Streuwinkel θ ist sie durch die Nahordnung bestimmt und führt im Falle eines periodischen Gitters zu den klassischen Laue-Reflexen. Für kleines θ ist I durch die Fernordnung bestimmt, d. h. dadurch, wie die Korrelationsfunktion für grosse Abstände gegen Null abfällt. Für ein fraktales Objekt ist dieses Abfallen durch die Dimension D gegeben. Es zeigt sich, dass man zwei Fälle unterscheiden muss, nämlich ob das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Gesamtzahl Atome $\ll 1$ oder ≈ 1 ist. Äquivalent dazu ist, dass die Masse-Radius-Beziehung (2) für Oberflächenmasse bzw. für die Gesamtmasse gilt (Zeile 2 bzw. 5 in Tabelle 2; man spricht auch von «surface fractal» versus «volume fractal»).

Der erste Fall, eine D -dimensionale Oberfläche, führt zu^[67, 68]

$$I \sim \sin\left(\frac{D-1}{2}\pi\right) \theta^{D-6[*]} \quad (7)$$

Der zweite Fall, ein D -dimensionales Aggregat, führt zu^[26-31]

$$I \sim \sin\left(\frac{D-1}{2}\pi\right) \theta^{-D} \quad (8)$$

«Aggregat» kann also eine der in Tabelle 3 erwähnten dendritischen Strukturen, aber ebenso ein Polymer meinen (tatsächlich ist Gleichung (8) wenig mehr als die manifeste fraktale Version dessen, was bei Polymeren statische Lichtstreuung genannt wird^[69]). Die Koinzidenz von (7) und (8) im Limes $D \rightarrow 3$ spiegelt wider, dass bei einem Körper mit 3-dimensionaler Oberfläche praktisch alle Masse exponiert, d. h. Oberflächenmasse ist (dieser Limes bedarf allerdings einiger Sorgfalt, da dann die Vorfaktoren in (7) und (8) verschwinden und dafür ein Term $\sim \theta^{-4}$ dominant wird^[47, 68]).

Wie mächtig die Methode im Einzelfall sein kann, illustriert Fig. 9 für eine Kohleoberfläche. Gegenüber den fraktalen Kohleanalysen mittels Adsorption^[43c, d] hat dieses Beispiel den Vorteil, dass es mit einem einzigen Experiment Fraktalität über viele Größenordnungen nachweisen kann. Der Nachteil ist, dass die Einarbeitung des inneren und äusseren Cutoffs in die Gleichungen (7) und (8) – wie dies für weniger ideale Situationen nötig ist – eine recht komplizierte, wenigstens vierparametrische Theorie ergibt.

[*]Die Variante dieses Resultats, nämlich dass ein fraktales Objekt genau dann lichtdurchlässig ist, falls $D < 2$, ist wichtig für die Sonnenlicht-Durchlässigkeit von Staubbaggern (≈ 1.8 -dimensional) in der Atmosphäre. Vgl.^[66] für eine quantitative Rechnung in Abhängigkeit von der Wellenlänge $>$ innerer Cutoff, von D , von der Aggregatgrösse und -konzentration (Fallstudie «nuklearer Winter»).

[*]Die natürliche Variable von I ist die Länge q des gestreuten Wellenvektors, $q = 4\pi \cdot \sin(\theta/2)/\text{Wellenlänge}$. Für kleine θ (gewöhnlich $< 1^\circ$) ist q proportional zu θ , und man kann, wie hier getan, die Potenzgesetze für $I(q)$ in solche für $I(\theta)$ umformulieren.

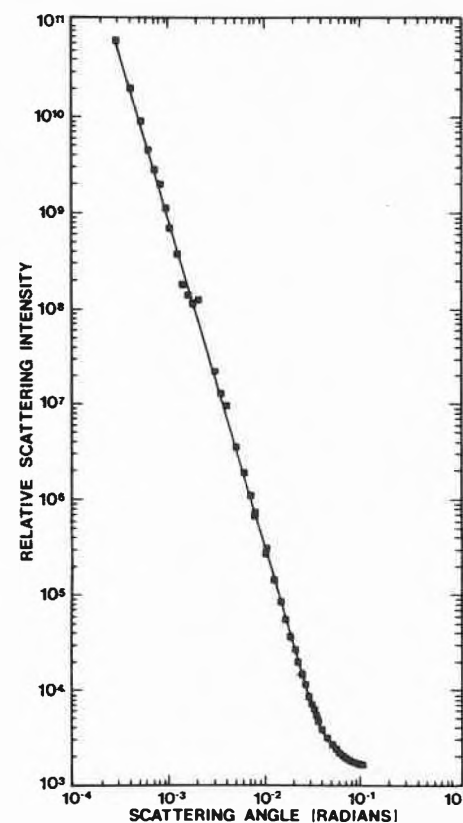


Fig. 9. Röntgen-Kleinwinkelstreuung an Beulah-Braunkohle. Aus dem Geradenteil der Kurve und Gleichung (7) folgt $D = 2.56 \pm 0.03$ über einen Maßstabsbereich von $\approx 10^2$ – $10^6 \text{ \AA}^2$ (Quelle: ^[67]).

Das Beispiel hat einen wichtigen porositätsmetrischen Aspekt: Wie Bale und Schmidt^[67] gezeigt haben, kann man Gleichung (7) ebenso gut interpretieren als Streuung an einem Porensystem (einer Oberfläche) mit der Porengrösse-Verteilung

$$-\frac{dV}{d\rho} \sim \rho^{2-D} \quad (9)$$

wobei $V(\rho)$ das kumulative Volumen aller Poren mit Radius $\geq \rho$ ist (da $V(\rho)$ mit wachsendem ρ abnimmt, ist $-dV/d\rho$ positiv). Gleichung (9) ist aber genau das, was die Theorie für eine D -dimensionale Oberfläche voraussagt^[9, 11, 16, 55], und zwar unabhängig von der Gestalt der Poren, ob sie verzweigt, durchgehend etc. sind oder nicht^[7]. Somit stellt Fig. 9 eine experimentelle Realisierung der Gleichung (9) dar. Das ist deshalb von Bedeutung, weil es sonst kaum genügend zuverlässige (absolute) Methoden der Porosimetrie gibt^[70],

[*]Um den Satz in dieser Allgemeinheit zu qualifizieren, muss man $V(\rho)$ überhaupt erst modellunabhängig präzisieren können. Das ist uneingeschränkt möglich^[55] und führt zu dem Ergebnis, dass Gleichung (9) für beliebige Punktmengen mit $D > D_{\text{top}}$ gilt^[16, 55]. Insbesondere beschreibt Gleichung (9) in wohldefinierter Weise auch die Porengrösse-Verteilung in Polymeren, Aggregaten etc.

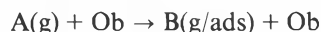
um Gleichung (9) experimentell zu prüfen. Das Problem etwa bei der Kapillarkondensation oder Hg-Eindringmethode ist, dass der für die Auswertung benötigte Benetzungswinkel selbst von der Oberflächenbeschaffenheit, die man untersuchen will, abhängt; für eine fraktale Oberfläche, die nirgends eine Tangentialebene besitzt, ist er nicht einmal definierbar. (Wenn man gleichwohl diesen Winkel wie für eine ebene Oberfläche ansetzt, so darf es nicht verwundern, dass derartige «experimentelle Verteilungen» zwar nicht selten Gleichung (9) erfüllen, doch fast ausnahmslos mit einem unmöglichen D -Wert > 3 [71].) Für Vorschläge, wie solche Eichschwierigkeiten mittels Gleichung (9) umgangen oder konstruktiv bewältigt werden können, siehe [11, 16, 55, 71].

6. Kinetik an fraktalen Oberflächen

Nach Fig. 1b, 1c und 1a stehen drei Problemkreise zur Diskussion:

6.1. Transport zur Oberfläche

Eine Oberfläche kommuniziert mit der Umgebung über ihre Poren; der Fluss zur Oberfläche (und «durch» sie, falls wie bei vielen Katalysatoren die Poren durchgehend sind) wird durch die Porengrösse-Verteilung (9) bestimmt. Eine einfache Anwendung ist die diffusionskontrollierte Umwandlung einer Spezies A in die Spezies B beim Stoss mit der Oberfläche,



(der eigentliche, an der Oberfläche ablaufende Prozess $A \rightarrow B$ soll also schnell sein; statt gasförmig können A, B auch flüssig oder in Lösung vorliegen). Das schliesst ein:

$A = B^{\oplus}$: Ionenentladung an einer Elektrode;

$A = B^*$: elektronischer Energietransfer;

$A = B'$: Spinrelaxation;

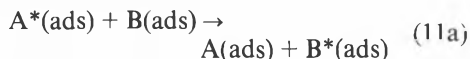
$A = O_2(aq)$, $B = OH^{\oplus}$: Rosten.

Es sei A zur Zeit $t = 0$ in der fluiden Phase homogen verteilt. Man kann dann aus Gleichung (9) herleiten [16], dass die globale Konzentration von B ($\sim$ Anzahl B-Teilchen) das Anfangsverhalten

$$[B]_t \sim t^{(3-D)/2} \quad (10)$$

aufweist (für $t < \{\text{äusserer Cutoff}\}^2/\text{Diffusionskonstante}$). Das ist die quantitative Version von Fig. 1b: $[B]_t$ wächst um so schneller, je grösser D ist. Die 2 in Gleichung (10) ist die fraktale Dimension D_w des Weges der diffundierenden A-Teilchen (Tabelle 3). Für die Ionenentladung lässt sich noch mehr folgern: Der Strom zwischen Elektrolyt und Elektrode ist $d[B]_t/dt$, also $\sim t^{(1-D)/2}$. Kleine Zeiten t entsprechen hohen Frequenzen ω eines angelegten Wechselfeldes. Also wächst die Wechselstrom-Leitfähigkeit zwischen Bad und Elektrode für grosse ω wie $\omega^{(D-1)/2}$ [72].

Ein ganz andersartiger Transportprozess ist die sogenannte direkte, elektromagnetische Übertragung elektronischer Anregungsenergie von einem Donor- zu einem entfernten Acceptor-Molekül,



Obwohl hier A^* und B als auf der Oberfläche (oder einer beliebigen anderen fraktalen Struktur) befindlich vorausgesetzt werden, wird die Anregung nicht entlang der Oberfläche, sondern quer durch die Poren (und auch durch den Träger hindurch) übertragen. Nimmt die Übertragungsrate mit dem Abstand $|\vec{x}|$ zwischen A^* und B wie $|\vec{x}|^{-\gamma}$ ($\gamma = 6$ für Dipol-Dipol-Wechselwirkung) ab und liegt ein A^* -Molekül in Gegenwart einer geringen Acceptor-Konzentration $[B]_0$ vor (Anzahl B-Moleküle $\ll$ Anzahl Adsorptionsplätze; B gleichmässig verteilt auf der Oberfläche), so ist die Überlebenswahrscheinlichkeit von A^* für mittlere und grosse Zeiten t gegeben durch [73]

$$\exp(-\text{const} \cdot [B]_0 t^{D/\gamma}) \quad (11b)$$

(Für Experimente in porösem Glas vgl. [74]). Auch hier ist also die Reaktion um so schneller, je grösser D ist. Man kann dies aus Tabelle 2, Zeile 2 verstehen, d. h. daher [9], dass ein adsorbiertes Molekül mit mehr Nachbarn in festem Umkreis wechselwirken kann, wenn D gross ist (siehe auch Fig. 1d, wo nur der Bedeckungsgrad zu reduzieren ist, um die Situation hier zu beschreiben).

Durchflussreaktor-orientierte Transportaspekte (Permeabilität, Stokes-Fluss, Taylor-Dispersion) in fraktalen Kapillarnetzwerken wurden von Adler [75] untersucht.

6.2. Anzahl aktiver Zentren

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Anzahl aktiver Zentren (vgl. auch Abschnitt 2) – unabhängig davon, was der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Aktive Zentren können die gesamte zugängliche Oberfläche oder Teilmengen davon sein; ihre effektive Anzahl kann variieren, weil die Grösse σ der zu aktivierenden Eduktmoleküle oder die Teilchengrösse R des aktiven Materials variiert. Zusammen mit Gleichung (5) und (6) folgt sofort, dass die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit bzw. katalytische Aktivität (a , definiert als Gramm umgesetzte Substanz pro Gramm Katalysator und Sekunde) den Gesetzen

$$a \sim \sigma^{-D/2} \quad (12)$$

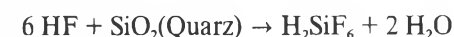
$$a \sim R^{D-3} \quad (13)$$

gehört [16], wenn das Ensemble der aktiven Zentren D -dimensional ist und alle an-

deren Einflussfaktoren konstant gehalten werden. Die klassische Adlineationstheorie der Katalyse [76], gründend auf ein Würfelmodell des Katalysators, kennt die drei Spezialfälle von Beziehung (13), nämlich dass Würfeloberflächen ($D = 2$), -kanten ($D = 1$) oder -ecken ($D = 0$) aktiv sind. Hingegen bieten fraktale Oberflächen ($2 \leq D < 3$) und Kanten- oder Eckengesamtheiten ($0 \leq D \leq 2$) von subfraktalen Oberflächen ein sehr viel reichhaltigeres Voraussage- und Interpretationsinstrument für Potenzgesetze $a \sim R^{-\nu}$ (nämlich den ganzen Bereich $0 < \nu \leq 3$) an. In Abschnitt 4.3 wurde eine solche Voraussage für Platin gemacht; zahlreiche experimentell untersuchte Fälle solcher nichtklassischer R -Abhängigkeiten sind in [58, 61, 76] erwähnt.

Für $D > 2$ lässt sich Gleichung (13) verfeinern [16]: Während eine isotrope Oberfläche mit $D > 2$ und innerem Cutoff = 0 letztlich keine Unterscheidung zwischen Flächen-, Kanten- und Eckplätzen zulässt (Fig. 7), ist bei endlicher Auflösung eine derartige Klassifikation sehr wohl möglich (Fig. 10). Zählt man diese Plätze in Abhängigkeit von R , so führt jeder der drei Typen zwar wieder zu Gleichung (13), aber mit verschiedenen Proportionalitätsfaktoren.

Der Anwendungsbereich von Gleichung (13) ist nicht auf Katalyse beschränkt, wie das Beispiel der Reaktion



zeigt: Der Angriff von HF findet gleichmässig an der ganzen Quarzoberfläche statt. Ist diese D -dimensional, so muss also auch hier Gleichung (13) gelten, wenn man für a die spezifische Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion nimmt (D ändert sich im Laufe des Auflösungsprozesses [43e]). Das Experiment (Fig. 11) bestätigt dies in mehrfacher Hinsicht. Denn Fig. 11 lässt sich als Bestätigung von Voraussagen auffassen: Aus Adsorptionsmessungen (Gleichung (6)) wurde für einen anderen gemahlenden Quarz $D = 2.15 \pm 0.06$ gefunden [43e], und für Ottawasand erwartet man eine glatterodierete Oberfläche.

6.3. Diffusion auf der Oberfläche

Die Diffusion auf fraktalen Oberflächen und anderen selbstähnlichen Strukturen ist ein viertes Beispiel für die Wechselwirkung zweier Fraktale untereinander (die bisher diskutierten Beispiele waren Fig. 5, der Pt/Kieselgel-Katalysator und Gleichung (10)). Sie unterscheidet sich von der Diffusion zur Oberfläche darin, dass hier die Dimension D_w des Weges des diffundierenden Teilchens von der Oberfläche beeinflusst wird (bei Gleichung (10) ist das nicht möglich, ist stets $D_w = 2$, weil dort der Diffusions- d. h. Porenraum universell 3-dimensional ist); und dass die mittlere zurückgelegte Distanz l langsamer als t^{1/D_w} wachsen kann, da der Prozess hier durch-

aus rekurrent (Tabelle 3, Fussnote [d]) sein kann^[*]. Fig. 10 zeigt, dass l als Funktion der Zeit t davon abhängt, ob die Oberflä-

che einfach zusammenhängend oder durchlöchert ist (Konnektivität), d. h. von mehr als nur der fraktalen Dimension D

abhängt. Die zusätzlich nötige Charakteristik ist die sogenannte spektrale Dimension $\tilde{D}$ (auch Frakton-Dimension genannt; siehe^[78] für eine Übersicht) der Oberfläche oder des Objekts, und es gilt

$$l \sim t^{\tilde{D}/(2D)} \quad (14)$$

Der Name rührt daher, dass die Anzahl der Eigenschwingungen einer fraktalen Struktur, welche die Energie $\leq E$ (oder Frequenz $\leq \text{const} \cdot \sqrt{E}$) haben, proportional zu $E^{\tilde{D}/2}$ ist. Man kann aber auch Gleichung (14) selbst als Definition von $\tilde{D}$ betrachten (in der Tat sind Diffusions-, Schwingungs- und Schrödinger-Gleichung eng miteinander verknüpft). Es gilt allgemein, dass

$$D_{\text{top}} \leq \tilde{D} \leq D \quad (15)$$

(für eine Gerade, Ebene usw. ist somit $\tilde{D} = D$); dass $\tilde{D} = D_{\text{top}}$ für einfach zusammenhängende Objekte (z. B. die Kurve in Fig. 3)^{[79][**]}; und dass der Diffusionsprozess genau dann rekurrent ist, falls $\tilde{D} < 2$. Insbesondere quantifizieren die Gleichungen (14) und (15) die Fig. 1a: Je mehr $D/\tilde{D}$ den Wert 1 übersteigt, um so langsamer ist die Diffusion auf der Oberfläche.

Bei mehrfach zusammenhängenden Systemen, einschliesslich Oberflächen mit durchgehenden Poren, muss also $\tilde{D}$ aus einem separaten Experiment bestimmt werden. Dazu gibt es allerdings eine grosse Auswahl^[78] (und damit eine ebenso grosse Zahl von Anwendungen; siehe auch^[81] für eine allgemeine Diffusionsgleichung in bezug auf fraktale Strukturen). Hier sei lediglich auf folgendes hingewiesen:

a) $\tilde{D}$ von Metallaggregaten kann durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden^[28b, 78].

b) Ändert man die Bedingungen für den Prozess (11a) so, dass A^* auf der Oberfläche diffundiert und die Anregung erst auf B (immobil) übertragen wird, wenn A^* ein B-Molekül trifft («multistep trapping»), so ist die Langzeit-Überlebenswahrscheinlichkeit von A^* statt durch den Ausdruck (11b) durch

$$\exp(-\text{const} \cdot [B]_0^{2/(\tilde{D}+2)} \cdot t^{\tilde{D}/(\tilde{D}+2)})$$

gegeben (das Kurzzeitverhalten wird gleichfalls durch $\tilde{D}$ bestimmt)^[73, 78].

c) Sind im Gegensatz zu b) alle Reaktanden mobil auf der Oberfläche, so folgt die bimolekulare Reaktion



für $t \rightarrow \infty$ dem Geschwindigkeitsgesetz^[82]

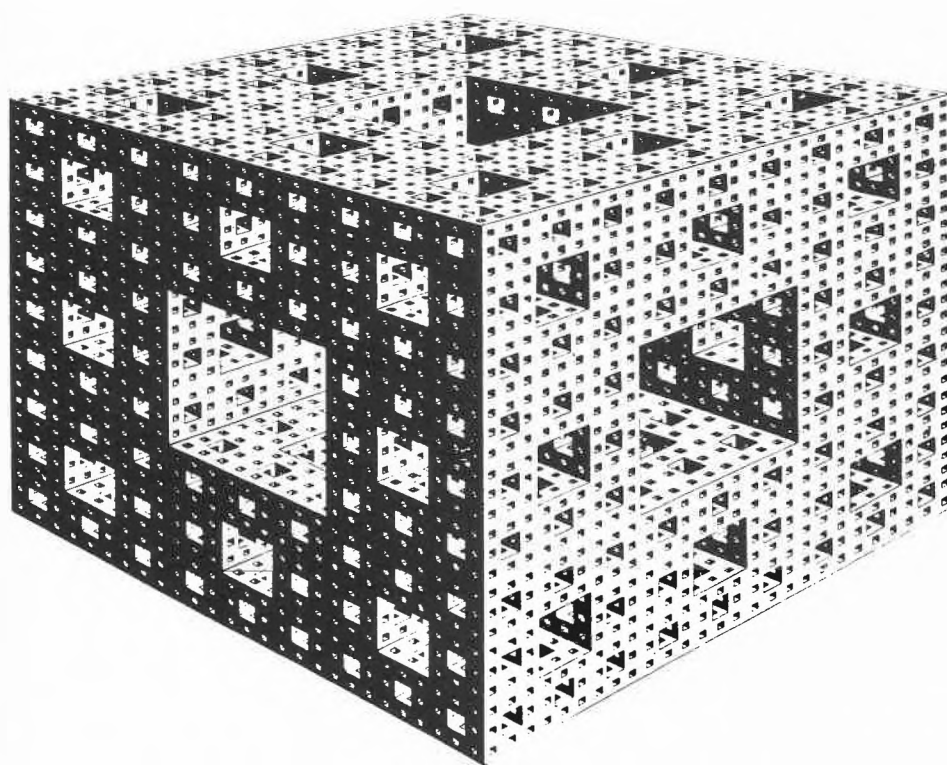


Fig. 10. Menger-Schwamm^[3] ($D = \ln 20 / \ln 3 = 2.73$) als Modell für einen Katalysator mit durchgehenden Poren (alle «Würfel»-Mitten sind leer). Bedeckt man ihn mit Molekülen der Grösse r_0 , so besitzt die resultierende Monoschicht eine (bei der Auflösung r_0) wohldefinierte Oberfläche, Gesamtlänge der Kanten und Anzahl Ecken. Division dieser drei Grössen durch r_0^2 , r_0^1 bzw. r_0^0 definiert dann die Anzahl (effektiver) Flächen-, Kanten- und Eckplätze auf der Oberfläche. Der Schwamm verdeutlicht weiter, dass ein auf der Oberfläche diffundierendes Molekül durch alle die Löcher auf sehr viel kürzerem Weg von einem Punkt zum andern gelangen kann als auf einer löcherfreien Oberfläche (Fig. 2) derselben Dimension. Daraus folgt eine spektrale Dimension $\tilde{D} > 2$ (vgl. Text).

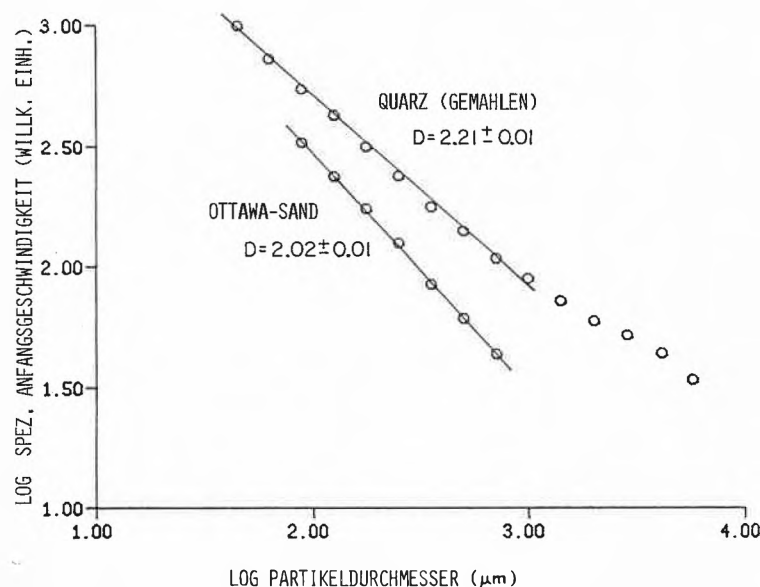


Fig. 11. Kinetik der Auflösung von Quarz unterschiedlicher Herkunft mit HF. Die spezifische Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion (gleiche Einheiten für beide Messreihen) in Abhängigkeit von der Teilchengrösse befolgt Gleichung (13) mit den angegebenen D -Werten (Quelle: ^[43e]).

[*] Unter den mehrfach zusammenhängenden Modellsystemen gibt es einige, für die $\tilde{D}$ exakt berechnet werden kann^[80] (die Sierpiński-Kurve in Fig. 8a gehört dazu, $\tilde{D} = \ln 9 / \ln 5 = 1.37$). Für Perkulations-Cluster gibt es die berühmte Vermutung $\tilde{D} = 4/3$ ^[4]. Doch $\tilde{D}$ des Menger-Schwamms ist bisher nicht bekannt.

[**] Für eine Erweiterung des Dimensionsbegriffs, nach der stets $l \sim t^{1/D_w}$ gilt, vgl. ^[77].

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k \cdot [A]_t^{\max\{2, 1 + 2/\tilde{D}\}}$$

Die Reaktionsordnung > 2 für $\tilde{D} < 2$ ist in Übereinstimmung damit, dass für einen rekurrenten Prozess ein diffundierendes A-Molekül zwar länger braucht, um von einem Ort zum anderen zu gelangen (Gleichung (14)), dass es dabei aber häufiger andere A-Moleküle trifft und somit insgesamt schneller reagiert. Für die Reaktion



vgl. [83].

d) Bei enzymatischen Reaktionen erreicht das Substratmolekül das aktive Zentrum des Enzyms oft erst nach längerem Diffundieren auf der Enzymoberfläche, und es interessiert die mittlere Zeit T , bis das Substrat von irgendeinem Punkt auf der Oberfläche zum aktiven Zentrum gelangt ist («mean first-passage time»). Für einen allgemeinen Diffusionsraum der Grösse $2R$ (Durchmesser des Fraktals) gilt [79]

$$T \sim R^{D \cdot \max\{1, 2/\tilde{D}\}} \quad (16)$$

(Verallgemeinerung des klassischen Resultats von Adam und Delbrück [84]). Für löcherfreie fraktale Enzymoberflächen (Fig. 12) reduziert sich Gleichung (16) auf $T \sim R^D$, da dann $\tilde{D} = D_{\text{top}} = 2$. Im Gegensatz zu c) wird hier die Reaktion durch grosses D (und/oder kleines $\tilde{D}$) durchwegs verlangsamt, und das Enzym muss einen Kompromiss finden zwischen dieser Verlangsamung und der konträren Beschleunigung bei der Diffusion zur Oberfläche

(Gleichung (10); dieser Antagonismus stellt einen Kompensationseffekt – ähnlich wie in Abschnitt 2 beschrieben – dar). Ein Wert von $D = 2.2$, wie bei Lysozym gefunden, wäre kein schlechter Kompromiss [41a].

7. Ausblick

Im vorliegenden Bericht wurde aus mehr als drei Dutzend Beispielen von fraktalen Festkörperoberflächen, die meisten via Adsorptionsmessungen entdeckt, eine katalytisch und kinetisch orientierte Auswahl

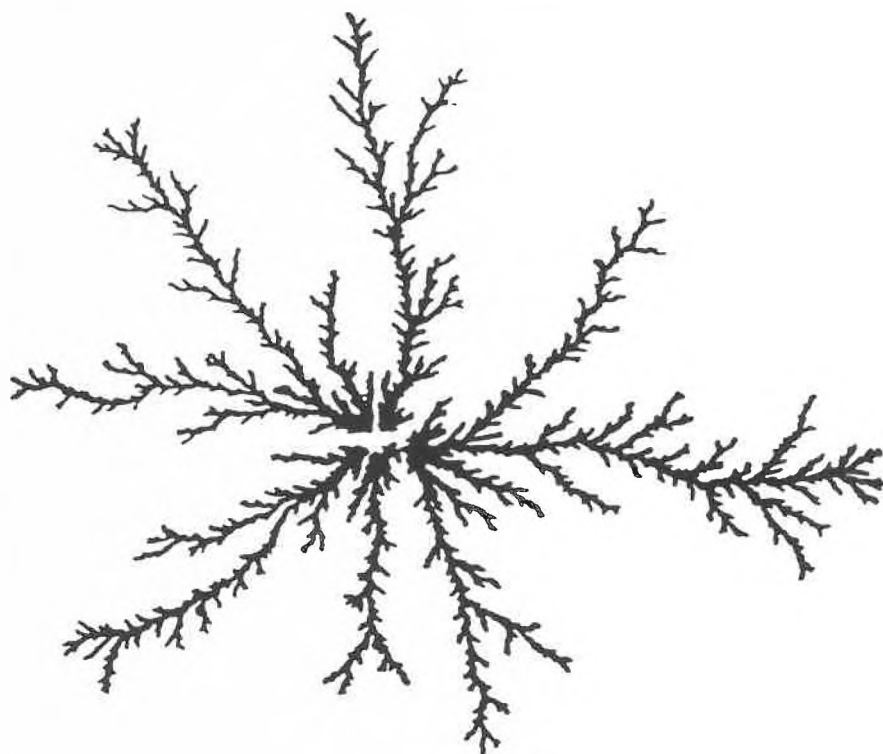


Fig. 13. Elektrolytisch erzeugter (ebener) Zn-Baum. Durch optisches Ausmessen (im wesentlichen der Masse-Radius-Beziehung (2)) wurde $D = 1.66 \pm 0.03$ gefunden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Dimension der dendritischen Strukturen überein, die bei diffusionskontrolliertem Wachstum (Computer-Simulationen) entstehen (Quelle: [20]).

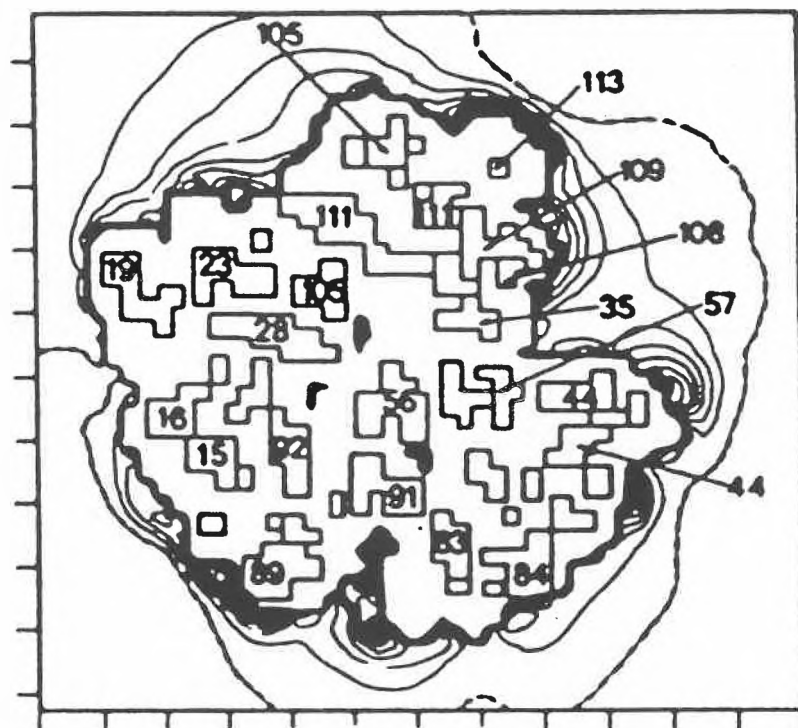


Fig. 12. Beispiel für eine fraktale Enzymoberfläche: Einer von neun untersuchten [41a] Schnitten durch das Lysozym-Molekül. Es resultiert (für die Oberfläche) $D = 2.17 \pm 0.02$ sowie $\tilde{D} = 2$.

getroffen. An diesen Fallstudien wurde dargelegt, wie anomale Potenzgesetze, d. h. solche, die unverträglich sind mit dem klassischen Bild einer lokal ebenen Oberfläche, sich in Termini der fraktalen Dimension begreifen lassen; wie verschiedene Experimente an ein und demselben System in bester Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen ausfallen (jedes der Potenzgesetze fixiert alle übrigen); wie all diese Potenzgesetze (und die Zukunft wird noch viele mehr bringen) aus einem einzigen Prinzip, dem der Selbstähnlichkeit, folgen; und wie sich im Einzelfall so überraschende Ergebnisse wie die Subfraktalität von Pt oder die Fraktalität der Lysozym-Oberfläche einstellen.

Insbesondere hat sich gezeigt, dass ungeordnete Strukturen genauso einfachen geometrischen Gesetzmässigkeiten folgen können wie die klassischen Ideale einer Geraden, Ebene usw. Im nachhinein ist das nicht mehr so verwunderlich. Denn versteht man «Ordnung» und «Un-Ordnung» als das Vorhandensein bzw. Fehlen von Bezugspunkten in einer vorgegebenen Struktur, so sind Geraden und Ebenen die vordergründigsten Beispiele für ebensolches Fehlen von Bezugspunkten (Dilata-

tionsinvarianz). Oder anders herum: Eine Kurve wie in Fig. 3 ist, so besehen, nicht unordentlicher als eine Gerade. (Insistiert man auf einem grundsätzlichen Unterschied zwischen den beiden, so bleibt übrig, dass die Gerade nicht nur dilatations-, sondern auch translationsinvariant ist.)

Eine Frage, die nur am Rand diskutiert wurde, ist, warum die Natur überhaupt so reich an fraktalen Strukturen ist. Betrachtet man nochmals Tabelle 3, so sind offensichtlich Zufallsprozesse eine wichtige Quelle (aber selbst für Oberflächen nicht die einzige, vgl. Fig. 8c): Die stetige Wiederholung eines bestimmten «Elementarereignisses» führt fast notgedrungen zu einer selbstähnlichen Struktur, und man kann unterschiedliche Dimensionen auf unterschiedliche äussere Rand- oder Zwangsbedingungen des Prozesses zurückführen, der die Struktur erzeugt (vgl. die verschiedenen Polymer-Modelle). Verschiedene Dimensionen (von Strukturen mit denselben Grundbausteinen) stellen also «Fingerabdrücke» verschiedener Materialvorgeschichten oder Umgebungsbedingungen dar. Beispiele dafür sind die drei SiO_2 -Oberflächen in Fig. 4 und Fig. 11; Graphit-, Russ- und Aktivkohle-Oberflächen (letztere auch als Funktion des Aktivierungsgrades)^[43c]; Ca/MgCO_3 -Oberflächen verschiedener Herkunft^[43e]; und die Metallbruchflächen in Tabelle 3 und ^[42].

Aus solchen Fingerabdrücken kann man auf die Entstehungsbedingungen rückschliessen. Vom Prinzip her besonders einfach ist das bei Aggregationsprozessen, da man dort verschiedene Mechanismen und die daraus resultierenden Dimensionen auf dem Computer simulieren kann (vgl. ^[24] und die Literaturhinweise in Tabelle 3). Ein Beispiel für diese Art des Zusammenwirkens von Theorie und Experiment ist in Fig. 13 wiedergegeben.

Dass schon gegenwärtig Aggregationsmodelle bis hin zur Gelbildung existieren, also bis zu den Vorläufern des Kieselgels und von porösem Al_2O_3 , lässt hoffen, dass eines Tages auch Dimensionen wie die der Kieselgeloberfläche so verstanden und gesteuert werden können. Dieser Beitrag gibt dann nicht wenige Antworten auf die Frage, welche Dimension für welchen Zweck am erstrebenswertesten ist.

Danksagung: Die meisten Adsorptionsstudien, über die hier berichtet wurde, gehen auf die Zusammenarbeit mit Dr. D. Avnir und D. Farin (Department of Organic Chemistry, Hebrew University of Jerusalem) zurück. Ihnen gebührt besonderer Dank. Für Diskussionen, Anregungen und anderweitige Hilfe sei S. Alexander, M. V. Berry, J. T. Broad, J. B. Butt, R. R. Chianelli, E. L. Fuller, J. Hinze, P. Laszlo, F. Leyvraz, D. Menzel, I. Procaccia, A. Salli, P. W. Schmidt, U. Welz und H. Wippermann gedankt. Ebenso wird für zwei Forschungskredite der Universität Bielefeld gedankt.

Eingegangen am 18. April 1985 [FR 7]

- [1] G. A. Somorjai: *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ithaca NY 1981.
- [2] Übersicht und weiterführende Literatur: a) N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* 51 (1979) 591; b) L. Michel, *Rev. Mod. Phys.* 52 (1980) 617.
- [3] a) B. B. Mandelbrot: *Les objets fractals: forme, hasard et dimension*, Flammarion, Paris 1975; b) *Fractals – Form, Chance, and Dimension*, Freeman, San Francisco 1977; c) *Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York 1982 (deutsche Übersetzung in Vorbereitung bei Birkhäuser-Verlag, Basel, und Akademie-Verlag, Berlin).
- [4] M. F. Shlesinger, B. B. Mandelbrot, R. J. Rubin: «Proceedings of a Symposium on Fractals in the Physical Sciences», *J. Stat. Phys.* 36 (1984) 519–921.
- [5] a) D. Campbell, H. Rose: *Order in Chaos*, Physica 7D (1983); b) Einführung: H. G. Schuster: *Deterministic Chaos*, Physik-Verlag, Weinheim 1984; c) S. Grossmann, *Phys. Bl.* 39 (1983) 139; d) C. Nicolis, G. Nicolis, *Phys. Bl.* 41 (1985) 5; e) H. O. Peitgen, P. H. Richter: *Morphologie komplexer Grenzen und Harmonie in Chaos und Kosmos* (Kataloge zu zwei Ausstellungen), Universität Bremen 1984.
- [6] a) J. M. Thomas, W. J. Thomas: *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, London 1967; b) A. Clark: *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press, New York 1970; c) Z. G. Szabó, D. Kollo: *Contact Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1976; d) R. W. Maatman, *Adv. Catal.* 29 (1980) 97.
- [7] W. Pusch, A. Walch, *Angew. Chem.* 94 (1982) 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 660.
- [8] G. Ertl in J. R. Anderson, M. Boudart: *Catalysis. Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin 1983, Vol. 4, S. 209.
- [9] P. Pfeifer, D. Avnir, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3558; 80 (1984) 4573.
- [10] A. K. Galwey, P. Gray, J. F. Griffiths, S. M. Hasko, *Nature (London)* 313 (1985) 668.
- [11] P. Pfeifer, *Appl. Surface Sci.* 18 (1984) 146.
- [12] R. R. Chianelli, *Int. Rev. Phys. Chem.* 2 (1982) 127.
- [13] a) J. L. Cardy, *J. Phys. A* 16 (1983) 3617; M. N. Barber, I. Peschel, P. A. Pearce, *J. Stat. Phys.* 37 (1984) 497; b) A. Aharony, Y. Gefen, Y. Kantor, in [4], p. 795.
- [14] M. V. Berry, Z. V. Lewis, *Proc. R. Soc. London A* 370 (1980) 459.
- [15] J. E. Hutchinson, *Indiana Univ. Math. J.* 30 (1981) 713.
- [16] P. Pfeifer, D. Avnir, D. Farin, in [4], p. 699; *J. Stat. Phys.* 39 (1985) 263.
- [17] S. Lovejoy, *Science* 216 (1982) 185.
- [18] I. Procaccia, in [4], p. 649.
- [19] L. Niemeyer, L. Pietronero, H. J. Wiesmann, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 1033.
- [20] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 286.
- [21] D. A. Weitz, J. S. Huang, in [24], p. 19; T. C. Lubensky, P. A. Pincus, *Phys. Today*, Oct. 1984, 44.
- [22] J. Nittmann, G. Daccord, H. E. Stanley, *Nature (London)* 314 (1985) 141.
- [23] M. Obert, H. Wippermann, P. Pfeifer, unveröffentlicht.
- [24] F. Family, D. P. Landau: *Kinetics of Aggregation and Gelation*, North-Holland, Amsterdam 1984.
- [25] R. M. Bradley, R. C. Ball, *Nature (London)* 309 (1984) 225.
- [26] a) S. K. Sinha, T. Freltoft, J. Kjems, in [24], p. 87; b) D. W. Schaefer, J. E. Martin, P. Wiltzius, D. S. Cannell, in [24], p. 71; *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2371.
- [27] J. Feder, T. Jøssang, E. Rosenqvist, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1403.
- [28] a) A. Kapitulin, G. Deutscher, in [4], p. 815; b) A. Pavlevski, G. Deutscher, *J. Phys. A* 17 (1984) L895.
- [29] D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, *Adv. Polym. Sci.* 44 (1982) 103; A. Kapitulin, Y. Gefen, A. Aharony, in [4], p. 807.
- [30] P.-G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca NY 1979; F. Family, in M. F. Shlesinger, B. J. West: *Random Walks and Their Applications in Physical and Biological Sciences*, AIP Conf. Proc. No. 109, Am. Inst. Phys., New York 1984, p. 33.
- [31] D. W. Schaefer, K. D. Keefer, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1383; J. E. Martin, B. J. Ackerson, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1180.
- [32] D. C. Rapaport, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1965.
- [33] B. Sapoval, M. Rosso, J. F. Gouyet, *J. Phys. (Paris) Lett.* 46 (1985) L149.
- [34] a) M. Suzuki, *Progr. Theor. Phys.* 69 (1983) 65; b) F. Family, in [4], p. 881.
- [35] H. G. E. Hentschel, I. Procaccia, *Physica* 8D (1983) 435; R. Benzi, G. Paladin, G. Parisi, A. Vulpiani, *J. Phys. A* 17 (1984) 3521; S. Fraser, R. Kapral, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1687.
- [36] A. Lafon, A. Rossi, C. Vidal, *J. Phys. (Paris)* 44 (1983) 505; A. Dress, M. Gerhardt, N. Jaeger, P. Plath, H. Schuster, in L. Rensing, N. Jaeger: *Temporal Order*, Springer Series in Synergetics, Vol. 29, Berlin 1985, p. 67.
- [37] R. S. MacKay, J. D. Meiss, I. C. Percival, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 697; P. R. McGarr, I. C. Percival, *Physica* 14D (1984) 49; R. H. G. Helleman in H. Haken: *Chaos and Order in Nature*, Springer Series in Synergetics, Vol. 11, Berlin, 1981, p. 232.
- [38] L. S. Cederbaum, E. Haller, P. Pfeifer, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1869; W. G. Harter, in [4], p. 749.
- [39] R. E. Prange, D. R. Grempel, S. Fishman, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 7370; D. J. Thouless, Q. Niu, *J. Phys. A* 16 (1983) 1911; C. M. Soukoulis, E. N. Economou, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 565.
- [40] C. P. Allen, J. T. Colvin, D. G. Stinson, C. P. Flynn, H. J. Stapleton, *Biophys. J.* 38 (1982) 299; J. S. Hellman, A. Coniglio, C. Tsallis, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1195; die Arbeit Y. Isogai, T. Itoh, *J. Phys. Soc. Japan* 53 (1984) 2162 zählt $N(r)$ wiederholt inkorrekt und kommt so zu teilweise definitiv falschen Resultaten.
- [41] a) P. Pfeifer, U. Welz, H. Wippermann, *Chem. Phys. Lett.* 113 (1985) 535; b) D. Farin, S. Peleg, D. Yavin, D. Avnir, *Langmuir* 1 (1985), im Druck.
- [42] B. B. Mandelbrot, D. E. Passoja, A. J. Paullay, *Nature (London)* 308 (1984) 721.
- [43] a) D. Avnir, P. Pfeifer, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 71; b) P. Pfeifer, D. Avnir, D. Farin, *Surf. Sci.* 126 (1983) 569; c) D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 3566; d) *Nature (London)* 308 (1984) 261; e) *J. Colloid Interface Sci.* 103 (1985) 112.
- [44] H. van Damme, J. J. Fripiat, *J. Chem. Phys.* 82 (1985), im Druck.
- [45] D. Farin, A. Volpert, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* (1985), im Druck; Teilresultate davon sind auch in [16].
- [46] B. B. Mandelbrot, D. E. Passoja: *Fractal Aspects of Materials: Metal and Catalyst Surfaces, Powders and Aggregates*, Materials Res. Soc., Pittsburgh 1984.
- [47] P. W. Schmidt, H. D. Bale, in [46], p. 14.
- [48] K. Foger, in J. R. Anderson, M. Boudart: *Catalysis. Science and Technology*, Springer, Berlin 1984, Vol. 6, p. 227.
- [49] R. J. Mikovsky, P. B. Weisz, *J. Catal.* 1 (1962) 345.
- [50] H. A. Benesi, B. H. C. Winquist, *Adv. Catal.* 27 (1978) 97.
- [51] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17 (1978) 31.
- [52] H. Burns, Jr., D. K. Carpenter, *Macromolecules* 1 (1968) 384.
- [53] J.-P. Candy, P. Fouilloux, A. J. Renouprez, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 76 (1980) 616.
- [54] M. J. Yacaman, in R. Vanselow, R. Howe: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces V*, Springer, Berlin 1984, p. 183.
- [55] P. Pfeifer, A. Salli, unveröffentlicht.
- [56] P. Pfeifer, unveröffentlicht; vgl. auch P. Pfeifer, D. Avnir, D. Farin, in [46], p. 4.
- [57] J. Freil, *J. Catal.* 25 (1972) 149.
- [58] E.-G. Schlosser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 358.
- [59] S. E. Burkov, *J. Phys. (Paris)* 46 (1985) 317.
- [60] H. J. Schulz, *J. Phys. (Paris)* 46 (1985) 257.
- [61] M. Boudart, *Adv. Catal.* 20 (1969) 153; H. Kral, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75 (1971) 1114.
- [62] P. Mattila, *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. AI* 1 (1975) 227.
- [63] M. V. Berry, *J. Phys. A* 12 (1979) 781; M. V. Berry, in W. Güttinger, H. Eikemeier: *Structural Stability in Physics*, Springer, Berlin 1979, p. 43; D. L. Hordan, R. C. Hollins, E. Jakeman, *Optics Commun.* 49 (1984) 1.
- [64] M. V. Berry, T. M. Blackwell, *J. Phys. A* 14 (1981) 3101; E. Jakeman, *Nature (London)* 307 (1984) 110.

- [65] Für eine andere Herleitung: P. Pfeifer, unveröffentlicht.
- [66] M. V. Berry, I. Percival, unveröffentlicht.
- [67] H. D. Bale, P. W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 596; vgl. auch [47].
- [68] P.-z. Wong, *Phys. Rev. B*, im Druck.
- [69] Vgl. auch W. Burchard, *Chimia* 39 (1985) 10.
- [70] R. J. Good, R. S. Mikhail, *Powder Technol.* 29 (1981) 219; R. S. Mikhail, E. Robens: *Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces*, Wiley, Chichester 1983.
- [71] P. Pfeifer, D. Avnir, D. Farin, unveröffentlicht.
- [72] P.-G. de Gennes, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II* 295 (1982) 685.
- [73] J. Klafter, A. Blumen, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 875; J. Klafter, A. Blumen, G. Zumofen, in [4], p. 561.
- [74] V. Even, K. Rademann, J. Jortner, N. Manor, R. Reisfeld, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 2164.
- [75] P. M. Adler, *Int. J. Multiphase Flow*, im Druck (3 Arbeiten).
- [76] F. H. Constable in G.-M. Schwab: *Handbuch der Katalyse*, Bd. 5, Springer, Wien 1957, p. 141; D. Kalló in [6c], Vol. 1, p. 306.
- [77] B. B. Mandelbrot, *J. Stat. Phys.* 34 (1984) 895; in [4], p. 541.
- [78] R. Rammal, in [4], p. 547; R. Rammal, G. Toulouse, *J. Phys. (Paris) Lett.* 44 (1983) L13.
- [79] P. Pfeifer, unveröffentlicht.
- [80] R. Hilfer, A. Blumen, *J. Phys. A* 17 (1984) L537, L783.
- [81] B. O'Shaughnessy, I. Procaccia, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 455.
- [82] L. W. Anacker, R. Kopelman, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6402; L. W. Anacker, R. Kopelman, J. S. Newhouse, in [4], p. 591.
- [83] G. Zumofen, A. Blumen, J. Klafter, Preprint.
- [84] G. Adam, M. Delbrück in A. Rich, N. Davidson: *Structural Chemistry and Molecular Biology*, Freeman, San Francisco 1968, p. 198.