

1. GRUNDLAGEN DER RÖNTGENPHYSIK

Als im Jahre 1895 *Wilhelm Conrad Röntgen* bei der Untersuchung von Kathodenstrahlen beinahe zufällig die von ihm benannten "X-Strahlen" entdeckte, war der Zusammenhang zwischen den erzeugten Röntgenstrahlen und der auf einem Leuchtschirm hervorgerufenen Fluoreszenz noch unklar [1]. Trotzdem schreibt W. C. Röntgen bereits im selben Jahr: [...Ich komme deshalb zu dem Resultat, daß die X-Strahlen nicht identisch sind mit den Kathodenstrahlen, daß sie aber von den Kathodenstrahlen in der Glaswand des Entladungsapparates erzeugt werden...].

Selbst 20 Jahre nach dieser Entdeckung von W. C. Röntgen war man sich nicht einig, ob den emittierten Strahlen Wellen-, oder Teilchencharakter zugeschrieben werden müsse. Bei der Absorption von Licht verhält sich dieses als Korpuskel, also wie ein mechanisches Teilchen im Newton'schen Sinn, während Interferenz- und Beugungserscheinungen zugunsten einer Wellennatur des Lichtes sprechen. Da aufgrund des hohen Durchdringungsvermögens diese Wellen sehr kurz sein müßten, war es fast aussichtslos ein Beugungsgitter für einen experimentellen Nachweis zu finden. Im Jahr 1912 hatte *Max von Laue* den genialen Einfall, daß in der Natur vorkommende Gitter, in der Gestalt von Kristallen, die gesuchten Interferenz- und Beugungserscheinungen hervorbringen würden. Mit diesen Experimenten von Laue, Friedrich und Knipping wurde nachgewiesen, daß Röntgenstrahlen elektromagnetische Wellen sind, und außerdem wurde es möglich, Strukturuntersuchungen an Kristallen durchzuführen.

William Henry Bragg (Vater) und *William Lawrence Bragg* (Sohn) wurden durch die Laue'schen Arbeiten angeregt. Der Vater baute die Meßapparatur und der Sohn formulierte die Streubedingung, bekannt als Bragg'sches Gesetz. Röntgenstrahlen werden an einer Schar von Gitterebenen wie an einem Spiegel reflektiert, wenn zwischen dem Gitterabstand, der Wellenlänge und dem Einfallswinkel die Beziehung $2d \cdot \sin \vartheta = n \lambda$ besteht.

In der Vergangenheit wurde demnach der Wellennatur des Lichtes eine große Aufmerksamkeit gewidmet, während der Teilchencharakter vernachlässigt wurde. Daraus resultieren gewisse Erklärungsschwierigkeiten für den Photo- und Compton-Effekt. Erst die *Einstein'sche Lichtquantenhypothese* schreibt dem Licht, zumindest der darin enthaltenen Energie, keine kontinuierliche (wie bei einem elektromagnetischen Feld), sondern eine gequantelte, "körnige" Erfüllung des Raumes zu.

Einstein schreibt im Jahr 1909: [... Eine tiefgehende Änderung unserer Anschauungen vom Wesen und von der Konstitution des Lichtes ist unerläßlich. ...].

Die Problematik des geschaffenen Welle-Teilchen Dualismus ist Einstein bewußt und er versucht einen Ausweg darin zu finden indem er 1905 schreibt, daß sich [... die optischen Beobachtungen auf zeitliche Mittelwerte, nicht aber auf Momentanwerte beziehen]. Heute darf diese Argumentation nicht mehr überzeugen, da bereits in zahlreichen Experimenten, wie z.B. im *Michelson*-Interferometer, sichergestellt ist, daß jedes Photon mit "sich selbst" interferieren kann, wie es *Dirac* im Jahr 1958 so prägnant formulierte.

Wie sich das Bild über Photonen seit der Einstein'schen Pionierleistung vertieft und verfeinert hat, soll im folgenden kurz dargestellt werden. Dabei wird neben der Elektrodynamik und Korpuskulartheorie auch kurz die Quantenelektrodynamik, welche den Welle-Teilchendualismus zu lösen vermag, gestreift. Das Ziel dieser Einleitung ist jedoch nicht einen erklärenden und umfassenden Stoff über das Wesen der Photonen zu vermitteln, sondern eine Zusammenstellung des wesentlichen Wissens darüber, soweit es für die folgenden Kapitel benötigt wird. Hier soll sozusagen das Fundament für das Verständnis des nachfolgenden Stoffes gebildet werden, um bestimmte Probleme besser erfassen zu können. Eine Vertiefung zum jeweiligen Stoff und weiterführende Information kann in den angeführten Literaturstellen gefunden werden.

1.1. Der Photonenbegriff

"Die ganzen 50 Jahre bewußter Grübeleien haben mich der Antwort der Frage > Was sind Lichtquanten < nicht näher gebracht. Heute glaubt zwar jeder Lump, er wisse es, aber er täuscht sich . . ." [Albert Einstein in einem Brief an M. BESSO vom Jahre 1951]

1.1.1. Licht als Welle, klassische Betrachtung

Wie bereits erwähnt, tritt der Widerspruch zwischen Teilchen- und Wellenbild beim Licht am stärksten zu Tage. Auf eine ausführliche klassische Beschreibung des Wellenbildes mit Hilfe der Maxwell'schen Gleichungen wird hier verzichtet, obwohl sich gerade Interferenz- und Beugungserscheinungen sehr gut damit beschreiben ließen.

Trotzdem soll die scheinbare Einfachheit dieser Gleichungen nicht vorenthalten werden.

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \quad (1.1) \qquad \operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad (1.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{D} + \vec{j} \quad (1.2) \qquad \operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (1.4)$$

\vec{E} elektrische Feldstärke [V.m⁻¹]

\vec{B} magnetische Flußdichte, oder Induktion¹ [V.s.m⁻² = 1 Tesla]

\vec{H} magnetische Feldstärke, oder Erregung [A.m⁻¹]

\vec{D} elektrische Flußdichte, Verschiebungsdichte² [A.s.m⁻²]

\vec{j} Stromdichte [A.m⁻²]

ρ Raumladungsdichte: $\rho = \lim_{V \rightarrow 0} Q/V$ [C.m⁻³ = A.s.m⁻³]

Eine zeitliche Magnetfeldänderung erzeugt ein elektrisches Wirbelfeld (Glg. 1.1) und fast analog dazu bringt ein sich änderndes elektrisches Feld und/oder bewegte Ladungen (Ströme), ein magnetisches Wirbelfeld hervor (Glg. 1.2).

Bis auf den Unterschied, daß es nur elektrische, aber keine magnetischen Ladungsträger gibt (Glg. 1.3 und 1.4), drücken diese Gleichungen eine völlige Symmetrie zwischen dem elektrischen- und magnetischen Feld aus.

¹ Die magnet. Induktion ist in folgender Weise mit der magnet. Flußdichte verknüpft: $\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H}$; μ_0 ist die magnetische Feldkonstante oder Induktionskonstante im Vakuum (1,257 µH/m), μ_r die Permeabilitätszahl des betreffenden Stoffes.

² Die Unterteilung der elektrischen Flußdichte in Vakuumflußdichte und elektrische Polarisation in Isolierstoffen bringt man durch $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E}$ zum Ausdruck. ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante oder die Permittivität des Vakuums (8,854 pF/m), ϵ_r ist die Dielektrizitätszahl des betreffenden Stoffes.

Das Verhalten des Lichtes als elektromagnetische Welle kann vollständig mit den vier Maxwell'schen Gleichungen in differentieller Form (auch als *die Grundpostulate der Elektrodynamik* bezeichnet) vorhergesagt werden. Mit ihnen ließen sich lange Zeit alle bekannten Erscheinungen in bester qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung setzen, bis zum ersten mal Schwierigkeiten bei der spektralen Beschreibung der Hohlraumstrahlung sowie der Erklärung des photoelektrischen Effekts auftauchten und *Einstein* den Grundstein zur Teilchenvorstellung des Lichtes mit der Lichtquantenhypothese legte.

1.1.2. Das Photon als Teilchen, Lichtquantenhypothese [2]

Das Strahlungsfeld wird durch einen Strom von Teilchen, Photonen genannt, als kleinste Energieeinheiten des Feldes mit vorgegebener Frequenz, beschrieben.

Die korpuskulare Natur des Photons, so wie Einstein sie sich vorstellte, als räumlich lokalisierte, massebehaftete Teilchen, werden durch die folgenden Eigenschaften gekennzeichnet.

➤ *Energie des Photons:*

Eine fundamentale und zur klassischen Anschauung kontroverse Feststellung besteht darin, daß die *Energie* nicht kontinuierlich, sondern in Gestalt äquidistanter Stufen *quantisiert* ist. Das bedeutet, daß nur ganzzahlige Vielfache ($n=1,2,3,\dots$) von $h \cdot \nu$ als Energieniveaus existieren.

$$E_n = n \cdot h \cdot \nu \quad (1.5)$$

h Plank'sche Wirkungsquantum ($h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ W.s}^2$)

ν Frequenz des Photons [Hz oder s^{-1}]

➤ *Masse des Photons:*

Nach der speziellen Relativitätstheorie gilt die Äquivalenz zwischen *Energie* und *Masse* gemäß $E=mc^2$. Damit ist einem Photon mit der Energie $h\nu$ eine Masse m_{ph} zuzuordnen.

$$m_{\text{ph}} = h\nu / c_0^2; \text{ Photonenruhemasse: } m_{\text{ph},0} = 0 \quad (1.6)$$

c_0 Vakuumlichtgeschwindigkeit (= $299792458 \text{ m.s}^{-1}$)

Eine Bestätigung für die Photonenmasse findet man in der Ablenkung eines Lichtstrahls im Gravitationsfeld und einer meßbaren Rotverschiebung eines die Erdanziehung verlassenden Photons.

➤ *Photonenimpuls, Strahlungsdruck, optische Levitation:*

Wenn ein Teilchen Masse besitzt, muß es auch einen *Impuls* gemäß der klassischen Vorstellung $\vec{p} = m \cdot \vec{v}$ haben.

$$|\vec{p}_{ph}| = h\nu / c_0 = h / \lambda \quad \text{bzw.:} \quad \vec{p}_{ph} = \frac{h}{2\pi} \cdot \vec{k} \quad (1.7)$$

\vec{k} Wellenzahlvektor ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$) [m^{-1}]

λ Wellenlänge ($\lambda=c_0/\nu$) [m]

Der beeindruckendste experimentelle Nachweis des Photonenimpulses ist die optische Levitation. Dabei wird mit einem kontinuierlichen optischen Laser (geringer Leistung) ein kleines, dielektrisches Teilchen (z.B. Glaskügelchen) gegen die Erdanziehung, ähnlich einem Ball auf einer Wasserfontäne, in Schwebelage gehalten.

➤ *Spin des Photons:*

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zeigen, daß das Photon auch einen mechanischen *Eigendrehimpuls* besitzt. Dieser Drehimpulsvektor ist stets parallel oder antiparallel zur Ausbreitungsrichtung.

$$|\vec{s}| = \frac{h}{2\pi} \quad (1.8)$$

Ein makroskopischer Beweis dafür ist der Versuch von Bethe bei dem linkszirkulares Licht (Spin in Vorwärtsrichtung) auf ein $\lambda/2$ -Blättchen aus Quarz fällt und in rechtszirkulares Licht (Spin in Rückwärtsrichtung) umgewandelt wird. Jedes hindurchgehende Photon ändert dabei seinen Drehimpuls um h/π .

Das an einer dünnen Quarzfaser aufgehängte $\lambda/2$ -Blättchen erfährt eine Drehimpulsaufnahme pro Zeiteinheit (Drehmoment) und verdreht sich um den Winkel α . Aus dem gemessenen Torsionswinkel kann auf den Drehimpuls des Photons geschlossen werden.

➤ *Photon-Photon Streuung:*

Photonen als Masseteilchen, sollten eine endliche geometrische Ausdehnung (Fläche) haben und somit miteinander in Wechselwirkung treten können. Eine Photonenstreuung ist aus theoretischen Überlegungen von Euler im Rahmen der Quantenelektrodynamik möglich. Für sichtbares Licht errechnet sich ein Wirkungsquerschnitt von

$$\sigma_{ph-ph} = 10^{-76} \text{ m}^2 = 10^{-48} \text{ barn.}$$

Eine Messung der Photon-Photon Streuung liegt *derzeit jenseits aller experimentellen Möglichkeiten!*

1.1.3. Die Quantenelektrodynamik

Das große Problem des Welle-Teilchen Dualismus liegt in der Unvereinbarkeit beider Anschauungen. Das Photon verhält sich entweder wie eine Welle, oder wie ein Teilchen. Es läßt sich vom Standpunkt der klassischen Physik keine Beschreibung finden, die beiden Eigenschaften gleichzeitig Rechnung tragen würde, obwohl zahlreiche Experimente eindeutig beide Erscheinungsformen zu Tage bringen.

Die Quantenelektrodynamik, beziehungsweise die Quantenmechanik auf das elektromagnetische Strahlungsfeld übertragen, liefert eine bisher widerspruchsfreie Theorie zur Erklärung beider Erscheinungen des Photons und ist imstande alle experimentellen Ergebnisse der Optik quantitativ zu erklären.

Trotzdem wird oft wegen des beträchtlichen mathematischen Aufwands der Quantenelektrodynamik, nur einer der beiden Grenzfälle (Korpuskel oder Welle), wegen der anschaulicheren Darstellung, klassisch betrachtet. Wann welches Bild zu verwenden ist, hängt vom jeweiligen Experiment ab.

Im folgenden werden die wichtigsten Grundsätze der Quantenmechanik in Bezug auf Photonen kurz angedeutet.

a) Unschärfe-Relationen [2]:

Die Unschärfe-Relation, erstmals von *Heisenberg* 1927 formuliert, besagt daß eine exakte (fehlerfreie), gleichzeitige Bestimmung zweier zugeordneter physikalischer Größen prinzipiell unmöglich ist. Die wichtigsten Unschärfe Relationen des Strahlungsfeldes sind in der Tabelle 1.1 zusammengestellt.

Ort – Impuls	$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$	(1.9)
Frequenz – Zeit	$\Delta \nu \cdot \Delta t \geq 1 / 2\pi$	(1.10)
Energie – Zeit	$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$	(1.11)
Photonenzahl – Phase	$\Delta n \cdot \Delta \varphi \geq 1$	(1.12)
Elektrische – magnetische Feldstärke	$\Delta E_x \cdot \Delta H_y \geq \frac{\hbar c_0^2}{2 \cdot a^4}$	(1.13)

Tab. 1.1: Unschärfe Relationen. Die Koordinaten sind zyklisch vertauschbar. Bei einer anderen Definition der Unschärfe (z.B. als mittlerer Fehler) ist die rechte Seite der Ungleichungen mit dem Faktor 1/2 zu multiplizieren.

Die minimale Unschärfe wird erreicht, wenn eine Gauß'sche Wahrscheinlichkeitsverteilung für die betreffende Meßgrößen vorliegt.

Die aufgeführten Unschärfe Relationen verhindern den Widerspruch zwischen Wellen- und Korpuskelbild der Strahlung. Sie sind allerdings nicht irgend einer Unvollkommenheit der Meßinstrumente zuzuschreiben, sondern von *prinzipieller Natur*.

b) Quantisierung der Energie, Nullpunktenergie:

Klassisch betrachtet, kann die Energie in einem elektromagnetischen Feld von einem bestimmten Maximalwert bis zum Wert Null kontinuierliche Werte annehmen. In der Quantenmechanik hingegen, wird jedes Feld durch Photonen der Energie $h\nu$ repräsentiert. Das bedeutet, wenn der quantenmechanische Zustand mit der Energie $E_n = n \cdot h \cdot \nu$ realisiert ist, sind n "Energiepakete" der Größe $h\nu$, kurz Photonen genannt, im Feld. Diese Energie ist ganz wie in der klassischen Beschreibung über den gesamten verfügbaren Raum verteilt. Die "körnige" Struktur des elektromagnetischen Feldes, wie sie Einstein vorschwebte, tritt erst zutage, wenn eine Wechselwirkung mit (lokalisierten) Teilchen stattfindet.

Eine weitere Diskrepanz zwischen dem klassischen Bild und der Quantenmechanik tritt für den Vakuumzustand auf. Im klassischen Fall ist der Raum vollständig feldfrei, also tatsächlich leer, während die Quantenmechanik diesen mit räumlich und zeitlich fluktuierenden elektromagnetischen Felder ausstattet.

Die Feldenergie in z.B. einem Hohlraumresonator kann nicht den Wert null annehmen, sondern beträgt mindestens:

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu \quad (1.14)$$

Dieser Wert wird als Nullpunktenergie bezeichnet und ist eine direkte Folge der Unschärfe-Relation. Der Mittelwert des elektrischen Feldes ist natürlich null, da es sich um ein fluktuierendes Feld handelt, aber der Mittelwert des Amplitudenquadrates ist ungleich null.

Die Vakuumfeldstärken sind aber mit keiner verwertbaren elektromagnetischen Energie verknüpft, d.h. es ist grundsätzlich unmöglich irgendeine Art von Energiegewinnung aus der Vakuumfluktuation zu schöpfen.

c) Kohärente Zustände des Strahlungsfeldes [3]

Auch wenn die Unschärfe-Relation eine exakte Zuordnung von Photonenzahl und Phase an eine elektromagnetische Welle verbietet, kann zumindest nach der besten Annäherung gefragt werden. Eine befriedigende Antwort ergibt die Forderung, daß die elektrische Feldstärke im zeitlichen Mittel und bei festgehaltener mittlerer Photonenzahl möglichst wenig schwanken möge (Senitzky 1954,1958). Man gelangt so zu den sogenannten kohärenten Zuständen des elektromagnetischen Feldes, auch Glauber-Zustände³ genannt.

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (1.15)$$

Wie die Zustände $|n\rangle$ beschreiben sie die Anregung einer Mode des Strahlungsfelds.

α ist eine beliebige komplexe Zahl, die der komplexen Amplitude der Welle (in geeigneter Normierung) entspricht. Das Absolutquadrat von α hat die Bedeutung der mittleren (auf das Modenvolumen bezogenen) Photonenzahl, und die Phase von α gibt die Phase der elektrischen Feldstärke, bzw. ihren quantenmechanischen Erwartungswert an.

Selbst in einem kohärenten Strahlungsfeld bleibt eine gewisse Phasenunschärfe und eine Fluktuation der Photonenzahl (Poisson-Verteilung). Diese stehen in einem ausgewogenen Verhältnis, wodurch dem klassischen Ideal exakt definierter Phase und Amplitude so nahe wie möglich gekommen wird, ohne es jedoch tatsächlich zu erreichen. Erst bei unendlich großer Photonenzahl werden die Unschärfe von Phase und Photonenzahl bedeutungslos.

d) Das Experiment mit dem Quantenradierer [4]

Zuletzt noch ein praktisches Beispiel, das die quantenhafte Natur der Photonen in hervorragender Weise zu Tage bringt - ein Experiment mit dem Quantenradierer:

"Eine Konsequenz der Quantentheorie ist, daß sich ein Photon, je nach Versuchsanordnung, entweder als Welle oder als Teilchen verhält. Wie jetzt nachgewiesen wurde hängt die Entscheidung darüber nicht von störenden Einflüssen des Beobachters auf das Versuchsobjekt ab, sondern von der aus dem Experiment gewonnen Information.

Feynmans Faustregel lautet dazu: "Lassen sich bei einem optischen Versuch die Wege einzelner Quanten unterscheiden, so benimmt sich das Licht sich teilchenförmig (keine Interferenz); sind die Wege ununterscheidbar, offenbart es dagegen seinen Wellencharakter und interferiert mit sich."

Daraus folgt aber, daß das bloße Vorhandensein eines 'Welcher-Weg-Detektors' an sich Interferenzmuster gar nicht unbedingt verhindern muß.

³ Nach dem amerikanischen Forscher "Glauber" benannt, der als erste ihre hervorragende Eignung zur Beschreibung optischer Erscheinungen erkannte.

Entscheiden ist nur ob diese Information aus dem beobachteten System herausgetragen wird. Löscht man durch Einbau eines sogenannten Quantenradierers die Welche-Weg-Information noch innerhalb des Systems aus, so erscheint ein Interferenzmuster auf dem Detektor (Abb. 1.1.)

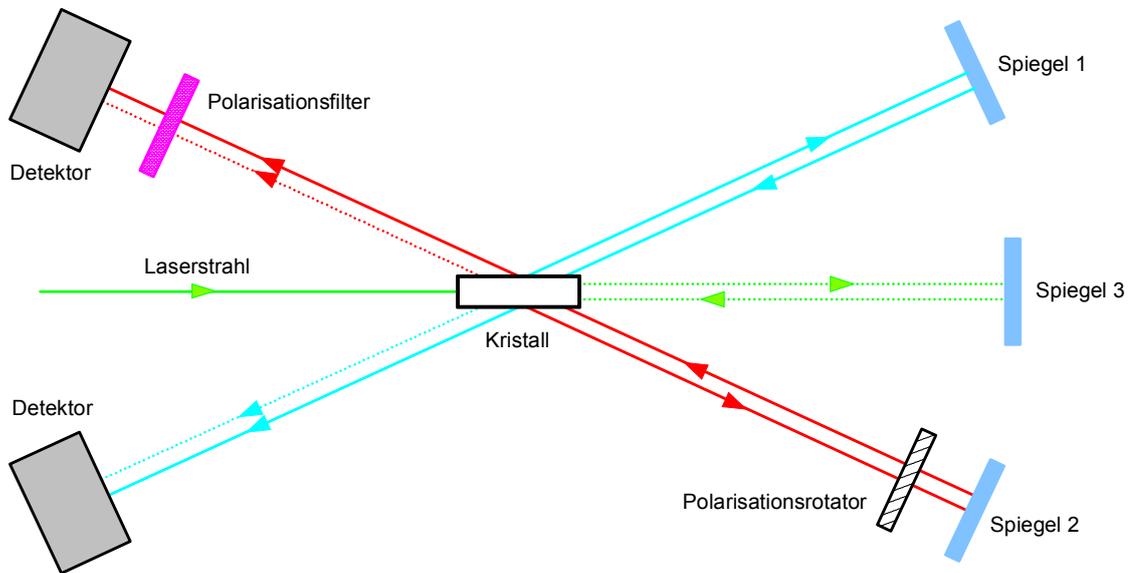


Abb. 1.1: Das von der Universität Innsbruck (Forscherguppe um Anton Zeilinger) erdachte Experiment eines Quantenradierers.

Ein Laserpuls erzeugt in einem doppelbrechenden Kristall Paare vertikal polarisierter Photonen (rot und blau durchgezogenen Linien). Diese zunächst ununterscheidbaren Lichtquanten durchlaufen auf getrennten Wegen den Versuchsaufbau. Die beiden Strahlen werden an den Spiegeln 1 beziehungsweise 2 reflektiert und durch den Kristall hindurch zu zwei separaten Detektoren geführt. Auf dem Weg zu den Detektoren begegnen sie je einem zusätzlichen Strahl mit anderem Schicksal. Diese zweite Strahlensorte (im Bild gestrichelt) entstand durch Laserstrahlung, die den Kristall zunächst ohne Wirkung passierte und dort erst auf dem Rückweg (nach Reflexion an Spiegel 3) vertikal polarisierte Photonenpaare erzeugte. Somit treffen auf die beiden Detektoren je zwei ununterscheidbare Strahlen zusammen, die unterschiedliche Wege zurückgelegt haben und erzeugen ein von der Position des Spiegel 3 abhängiges Interferenzmuster.

Ein Polarisationsrotator (rechts unten) dient als Welcher-Weg-Detektor indem er die Polarisationsebene um 90° dreht und alle durchlaufenden Photonen markiert. Die im oberen Detektor zusammenlaufenden Lichtquanten (über Spiegel 2 bzw. über Spiegel 3) sind dann unterscheidbar und es wird Welcher-Weg-Information gewonnen. In diesem Fall dominiert der Teilchenaspekt, und es tritt keine Interferenz ein.

Erstaunlicherweise konnte nun auch mit dem zweiten Detektor (links unten) keine Interferenz mehr beobachtet werden. Der Grund liegt in der Nichtlokalität von Quantensystemen. In ihnen bleibt das Schicksal von Teilchenpaaren gemeinsamer Herkunft aufs engste verbunden. Weil das eine Photon durch den Rotator unterscheidbar gemacht wurde, bekam auch sein Zwilling photon automatisch eine Markierung.

Ein Analysator vor dem oberen Detektor, der Licht nur mit einer unter 45° geneigten Polarisationsebene durchließ fungierte als Quantenradierer (Polarisationsfilter links oben). Weil das Polarisationsfilter keinen Unterschied zwischen horizontal und vertikal polarisierter Strahlung machen konnte, wurde so die zuvor erzeugte Welcher-Weg-Information vor der Registrierung wieder gelöscht und es entstand im Detektor oben erneut ein Interferenzmuster.“

1.2. Wechselwirkung von Photonen mit Materie

Trifft ein dünnes, monochromatisches Parallelstrahlbündel auf homogene, isotrope Materie, so werden die Photonen auf verschiedenste Weise mit den Atomen des Absorbers wechselwirken, und der Energieflußdichte I entsprechend dem Lambert-Beer Gesetz mit zunehmender Absorptionsstrecke s abnehmen. Ein Teil der Photonen geht dabei durch Streuung in den Raum verloren, ein anderer wird durch energieverzerrende Prozesse absorbiert, oder umgewandelt.

$$I(s) = I_0 \cdot e^{-\mu_{\text{tot}} \cdot s} = I_0 \cdot e^{-\sigma_{\text{tot}} \cdot n \cdot s} \quad (1.16)$$

$I(s)$ Intensität, Energieflußdichte [$\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} = \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]

I_0 Intensität vor dem Absorber (bei $s=0$)

μ_{tot} linearer Schwächungs- oder Absorptionskoeffizient [m^{-1}]⁴

σ_{tot} totaler Wirkungsquerschnitt [m^2 oder 1 barn = 10^{-28} m^2]

n Anzahl-dichte [m^{-3}]

Der totale Wirkungsquerschnitt σ_{tot} setzt sich entsprechend den unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen folgendermaßen zusammen:

$$\sigma_{\text{tot}} = \tau_{\text{photo}} + \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}} + \kappa_{\text{Paar, Triplett}} + \phi_{\text{Photonuklear}} \quad (1.17)$$

In Abbildung 1.2 ist der totale Wirkungsquerschnitt für Kohlenstoff bei verschiedenen Energien, mit den entsprechenden Beiträgen möglicher Wechselwirkungsmechanismen dargestellt [5].

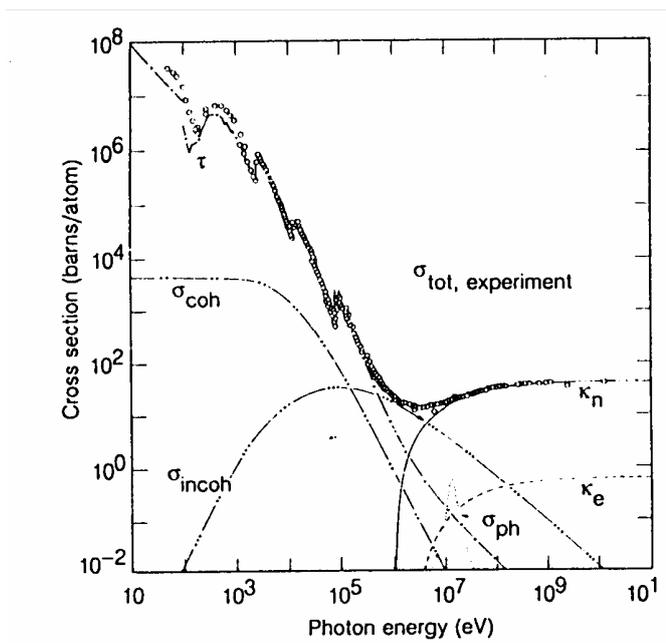


Abb. 1.2: Totaler Wechselwirkungsquerschnitt σ_{tot} von Photonen in Kohlenstoff bei verschiedenen Energien mit den einzelnen Wechselwirkungsmechanismen:
 τ ... Photoeffekt (Elektronablösung, Photoeffekt)
 σ_{coh} ... kohärente (Rayleigh) Streuung
 σ_{incoh} ... inkohärente (Compton) Streuung
 κ_n ... Paarbildung (Atomkern)
 κ_e ... Triplettbildung (Elektron)
 σ_{ph} ... Photonukleare Absorption (gefolgt von der Emission eines Neutrons, oder eines anderen Teilchens)

⁴ In Tabellen wird meist anstatt des totalen linearen Schwächungskoeffizienten, der Massenabsorptionskoeffizient μ/ρ angegeben [$\text{kg} \cdot \text{m}^2$].

Die einzelnen Wechselwirkungen werden in den folgenden Abschnitten genauer betrachtet, wobei dem photoelektrischen Effekt, der kohärenten- und der inkohärenten Streuung ein besonderer Augenmerk zukommt.

1.2.1. Der Photoeffekt

Bei der Absorption eines Röntgenquants durch den photoelektrischen Effekt, gibt das Photon seine ganze Energie an ein Atomelektron ab und löst dabei ein Elektron mit einer kinetischen Energie $E_{kin} = h \cdot \nu - \Delta E$ aus dem Atomverband ab (Abb. 1.3).

ΔE Ionisierungsenergie, Bindungsenergie des Photoelektrons [J, eV]

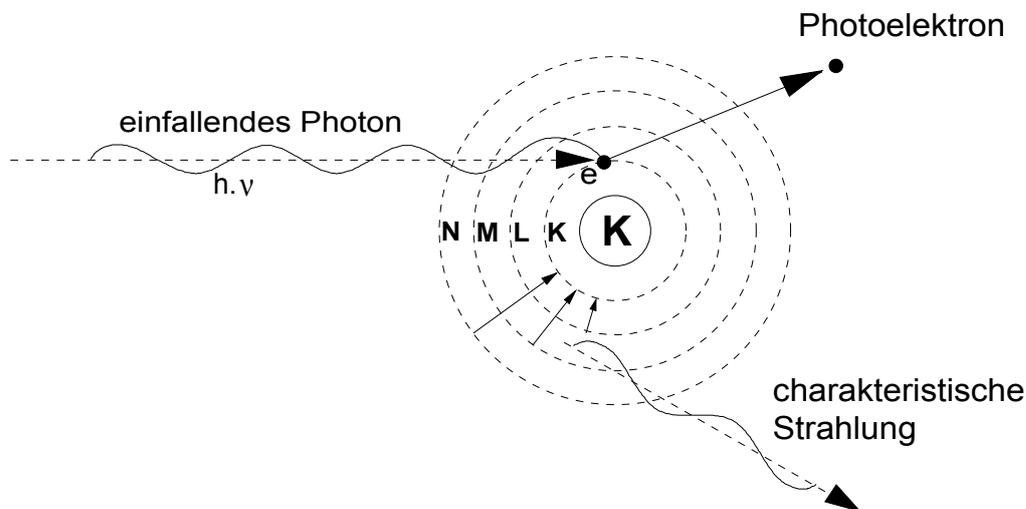


Abb. 1.3: Photoeffekt unter Erzeugung eines Photoelektrons und charakteristischer Strahlung.

Der leer gewordene Platz im Atom wird durch nachrutschende Außenelektronen unter Aussendung ungerichteter, charakteristischer Strahlung (Fluoreszenzstrahlung) wieder aufgefüllt. Dieses Auffüllen durch äußere Elektronen erfolgt vorzugsweise zwischen zwei benachbarten Schalen. Zuerst fällt ein L-Elektron in ein freies Loch der K-Schale, dann ein M-Elektron in das L-Loch usw. Deshalb sind im allgemeinen alle Linien einer Serie zu beobachten, wenn die Anregung genügend energiereich ist.

Es führt jedoch nicht jedes abgelöste Elektron unbedingt zur sichtbaren Emission einer Röntgenlinie. Die Energie des nachrutschenden Elektrons kann zur Ablösung eines weiteren Elektrons (*Augerelektron*) aus dem gleichen Atom benützt werden (*innerer Photoeffekt*). Das emittierte Röntgenphoton wird sozusagen im gleichen Atom wieder absorbiert. Das abgespaltene Augerelektron erhält die Differenz der beteiligten Übergangsenergien als kinetische Energie mit. So kann eine Kaskade von Elektronen mit verschiedenen Energien abgelöst werden (Auger-Effekt).

Zur Kennzeichnung aller möglichen Übergänge reichen die Hauptquantenzahlen nicht aus. Erst die Drehimpuls-, die magnetische und die Spinquantenzahl ergeben durch Kombination die Feinstruktur von K, L, M (verbotene Übergänge!).

Zur Ablösung eines Photoelektrons aus dem Atomverband muß dem Strahlungsfeld die Energie $h\nu$ entzogen worden sein.

$$h\nu = \Delta E + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.18)$$

$\frac{1}{2}mv^2$ kinetische Energie des Photoelektrons [J, eV]

Dieser Prozeß darf aber nicht klassisch, sondern muß unter einem quantenmechanischen Blickwinkel betrachtet werden. Das am Prozeß beteiligte Atom hat nur die Wahl, entweder aus dem Strahlungsfeld der Frequenz ν die Energie $h\nu$ aufzunehmen, oder gar nicht zu agieren. Es kann nicht gemäß der klassischen Elektrodynamik, welche dem Feld eine räumlich kontinuierliche Energieverteilung zuschreibt, die Energie bis zum Ablösen eines Elektrons kumulieren. Die klassische wie auch die quantenmechanische Theorie stimmen zwar in der Aussage: "Bis zur Zeit t hat ein Atom nur einen gewissen Bruchteil eines Energiequants $h\nu$ absorbiert" überein, sie meinen jedoch damit etwas völlig Unterschiedliches: In der klassischen Beschreibung, die ja keine Quantisierung der Energie kennt, ist diese Behauptung so zu verstehen, daß jedes einzelne Mitglied eines Ensembles von Atomen (die sich alle im gleichen Ausgangszustand befanden) nicht mehr und nicht weniger als den betreffenden Energiewert aufgenommen hat. Die quantenmechanische Aussage dagegen bezieht sich auf das Verhalten der Atome, wie es im Mittel an einem Ensemble zu beobachten ist, wobei die einzelnen Mitglieder des Ensembles aber keineswegs alle das gleiche tun, sondern individuelle Schicksale erfahren. Der Mittelwert von z.B. 25% $h\nu$ an absorbierter Energie kommt dann in Wahrheit so zustande, daß zur betrachteten Zeit t nur 25% der Atome jeweils ein volles Quant $h\nu$ aufgenommen haben, während die restlichen 75% leer ausgegangen sind.

Dank der quantenmechanischen Natur wird der Ionisationsvorgang in eine große Zahl zu unterschiedlichen Zeiten stattfindender Einzelprozesse "aufgelöst". Es handelt sich hier um ein Prinzip der Quantenmechanik, welches dem "lieben Gott", von dem Einstein glaubte, es ihm nicht zumuten zu können, scheinbar doch "Würfeln" läßt [3].

Die Wahrscheinlichkeit eines photoelektrischen Effektes ist am größten, wenn das Photon gerade genug Energie besitzt ein Atomelektron herauszuschlagen. Mit zunehmender Energie der Photonen können diese immer tiefere Elektronenschalen attackieren und die Absorption steigt schlagartig an. Diese Absorptionskanten entsprechen den

Energien der jeweils härtesten der charakteristischen Linien. Anders als bei der Resonanzabsorption im Sichtbaren fällt die Absorption aber jenseits dieser Linien nicht wieder so steil ab, da die äußeren Schalen eine Abschirmung bewirken.

Der Wirkungsquerschnitt τ_{photo} für den photoelektrischen Prozeß ist sowohl von der Energie der Photonen (diese geht näherungsweise mit $1/E^3$ ein), als auch von der Ordnungszahl der Atome ($\sim Z^3$ bzw. Z^4) der betreffenden Materie abhängig und liegt meist tabellarisch vor [6, 7].

1.2.2. Streuung von Photonen an Elektronen und Atomen

Bei der Streuung von Photonen an Elektronen unterscheidet man abhängig von einer Energieänderung der gestreuten zur einfallenden Welle, zwischen *elastischer Streuung* (keine Frequenzänderung) und *inelastische Streuung* (Frequenzänderung)⁵. Ebenso kann die Phasenbeziehung eine definierte, auch bei Frequenzverschiebungen zwischen beiden Wellen, oder statistisch sein. Demnach wird in *kohärenter Streuung* (definierte Phasenbeziehung) und *inkohärenter Streuung* (statistische Phasenbeziehung) eingeteilt. Bei der kohärenten (Thomson, bzw. Rayleigh) und beim Compton-Prozeß findet die Wechselwirkung der Photonen mit den ungebundenen, oder quasi-freien Außenelektronen des Atoms statt. In Abbildung 1.4 ist dieser Vorgang skizziert.

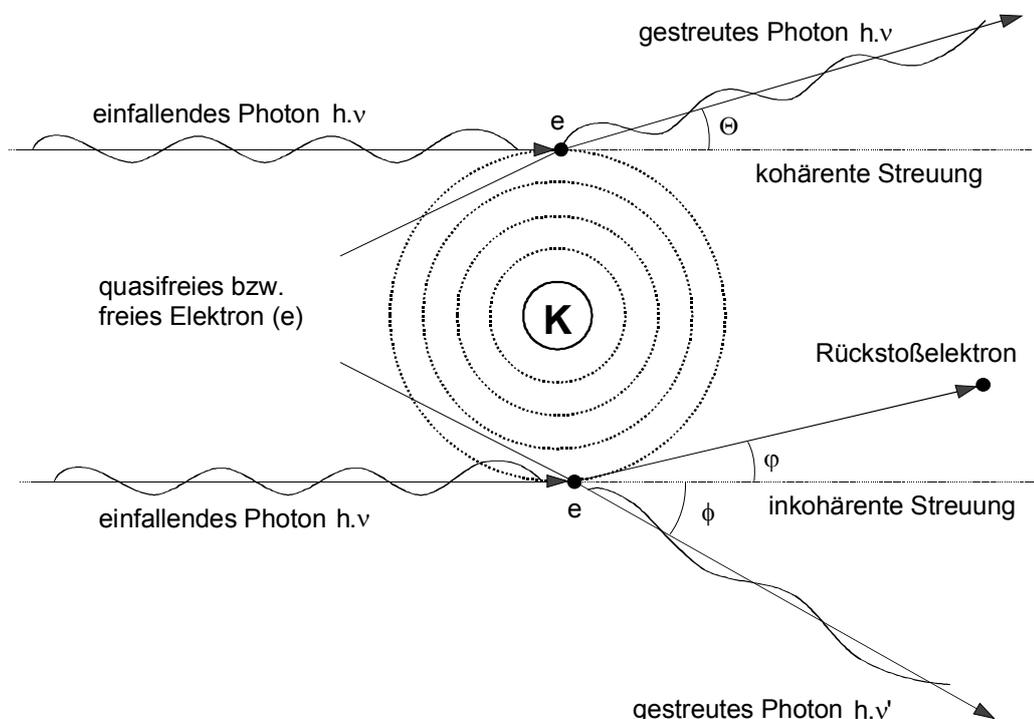


Abb. 1.4: Kohärente und Inkohärente Streuung von Photonen an einem Außenelektron.

⁵ Im Photonenbild ist die Frequenzänderung gleichbedeutend mit einer Energieänderung des Photons, daher in Analogie zum Stoß die Bezeichnung "inelastische" Streuung.

a) Thomson- (Elektron-) Streuung

Die Thomson-Streuung kann durch das Wellenbild eines "Hertz-Strahlers" erklärt werden. Ein Elektron wird durch das elektrische Feld des Photons mit der Anregungsfrequenz ν gerüttelt, und zwar weit oberhalb aller Resonanzen⁶ (zur Streuung liefern ja die viel zahlreicheren Außenelektronen den Hauptbeitrag). Im elektrischen Feld wird das freie Elektron beschleunigt und strahlt dadurch seinerseits als *harmonischer Oszillator* eine Leistung in alle Richtungen senkrecht zur Schwingung (im Fernfeld) ab, solange diese nicht relativistisch ist.

Joseph John Thomson konnte durch klassische Überlegungen, den Teil der bei einem Winkel Θ gestreuten Energie pro Einheitsraumwinkel eines Elektrons berechnen.

$$\frac{d_e \sigma_{\text{koh}}}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c_0^2} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2(\Theta)}{2} = \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2(\Theta)}{2} \quad (1.19)^7$$

e Ladung des Elektrons [= 1,602 · 10⁻¹⁹ C oder A.s]

$\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c_0^2)$ Influenzkonstante [= 8,8542 · 10⁻¹² A.s.V⁻¹.m⁻¹]

m_e Masse des Elektrons [= 9,109 · 10⁻³¹ kg]

c_0 Vakuumlichtgeschwindigkeit (= 299792458 m.s⁻¹)

Θ Photonenstreuwinkel bei kohärenter Wechselwirkung

$d_e \sigma_{\text{koh}}/d\Omega$ wird *differentieller Wirkungsquerschnitt pro Einheitsraumwinkel* bezeichnet und gibt den Teil der eingefallenen Photonenenergie wieder, der zwischen den durch Θ und $d\Theta$ aufgespannten Großkreisen einer Kugel durch ein Elektron gestreut wird.

Mit $d\Omega = dA / r^2 = 2\pi \sin\Theta \cdot d\Theta$ errechnet sich durch Integration von Glg. 1.19:

$$\frac{d_e \sigma_{\text{koh}}}{d\Theta} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c_0^2} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \cdot 2\pi \sin \Theta \quad (1.20)$$

Die in den Raum gestreute Gesamtenergie erhält man durch weitere Integration von Glg. 1.20 über alle Streuwinkel. Der totale Wirkungsquerschnitt σ_T wird auch Thomsonkoeffizient genannt und beträgt:

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c_0^2} \right)^2 = \frac{8\pi}{3} \cdot r_e^2 = 6,652 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2 \quad (1.21)$$

r_e klassischer Elektronenradius (= 2,818 · 10⁻¹⁵ m)

Bei Streuung von Photonen im Thomson-Bereich verhält sich das Elektron also wie ein kleines Scheibchen mit dem Querschnitt σ_T .

⁶ Eine Abschätzung nach dem Bohr'schen Atommodell ergibt für ein Wasserstoffatom eine Orbitalfrequenz von etwa 10¹⁶ Hz, ein Faktor 1000 unter der Frequenz des Röntgenlichts.

b) Rayleigh- (Atom-) Streuung

Rayleigh berechnete den differentiellen Wirkungsquerschnitt für kohärente Streuung eines ganzen Atoms:

$$\frac{d\sigma_{\text{koh}}}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c_0^2} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \cdot f^2[(\sin \Theta) / \lambda] \quad (1.22)$$

Der Unterschied zu Glg. (1.19) ist ein zusätzlicher Faktor - der sogenannte *Atomstreu-*, oder *Formfaktor* f , der eine Funktion von $[(\sin \Theta)/\lambda]$ ist. Der Atomstrefaktor beschreibt das Verhältnis der gestreuten Intensität eines ganzen Atoms zur gestreuten Intensität eines Elektrons unter denselben Bedingungen, allerdings klassisch gerechnet. Der Formfaktor liegt tabellarisch vor [6, 7]. Um den totalen Wirkungsquerschnitt eines Atoms zu erhalten muß wieder über alle Raumwinkel integriert werden.

Die Berechnung des Wirkungsquerschnittes durch Thomson, bzw. Rayleigh, stimmt zwar für geringe Energien, ist aber für hohe Photonenenergien nicht mehr genau richtig. Der Grund dafür ist, daß mit zunehmender Energie sich der Impuls der Photonen bemerkbar macht und die klassische Streuung in die Compton-Streuung übergeht.

c) Compton-Prozeß

Während bei der Thomson-, oder Rayleigh-Streuung eine Wechselwirkung der Photonen, ohne Änderung deren Energie stattfindet, ist der Compton Prozeß, ähnlich wie der photoelektrische Effekt, ein echter "energieverzerrender" Vorgang. Es müssen daher Energie- und Impulserhaltungssatz erfüllt sein [2] (siehe auch Abb. 1.4!).

$$\text{Energieerhaltung:} \quad h\nu = h\nu' + m_0 c_0^2 (m - m_e) \quad (1.23)$$

Hierbei ist $m_e c_0^2$ die Ruheenergie und mc_0^2 die gesamte Energie des Elektrons⁸.

Aus dem Impulserhaltungssatz folgt:

$$\text{Impuls parallel zur Stoßrichtung:} \quad \frac{h\nu}{c_0} = \frac{h\nu'}{c_0} \cdot \cos \phi + mv \cdot \cos \varphi \quad (1.24)$$

$$\text{Impuls normal zur Stoßrichtung:} \quad 0 = \frac{h\nu'}{c_0} \cdot \sin \phi + mv \cdot \sin \varphi \quad (1.25)$$

Durch elementare Umformung lassen sich die drei Gleichungen 1.23 bis 1.25 mit den vier Unbekannten (ν , ν' , ϕ , φ) nach einer Variable auflösen.

⁷ Der Index 'e' soll darauf hinweisen, daß die Berechnung auf ein (freies) Elektron bezogen ist.

⁸ Die Masse des bewegten Elektrons hängt mit seiner Ruhemasse über die bekannte Beziehung

$$m = m_e / \sqrt{1 - (v/c_0)^2} \text{ zusammen.}$$

Quadrieren und Addieren der Gleichungen. 1.24 und 1.25 liefert:

$$\left(\frac{h\nu}{c_0} - \frac{h\nu'}{c_0} \cdot \cos\phi\right)^2 + \left(\frac{h\nu}{c_0} \cdot \sin\phi\right)^2 = (m\nu)^2 \quad (1.26)$$

und nach einigen Umrechnungen erhält man:

$$\left(\frac{h\nu}{c_0} - \frac{h\nu'}{c_0}\right)^2 + \frac{2h^2\nu\nu'}{c_0^2} \cdot (1 - \cos\phi) = (m\nu)^2 \quad (1.27)$$

Die Gleichung 1.23 entspricht nach entsprechender Umformung der rechten Seite in Ausdruck 1.27.

$$(m\nu)^2 = \frac{h^2 \cdot (\nu - \nu')^2}{c_0^2} + 2h \cdot m_e \cdot (\nu - \nu') \quad (1.28)$$

Durch Gleichsetzen von 1.28 mit 1.27 erhält man die Frequenzänderung $\Delta\nu = (\nu - \nu')$.

$$\Delta\nu = \frac{2h\nu\nu'}{m_e c_0^2} \cdot \sin^2(\phi/2) \quad \text{und mit:} \quad \nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{2h\nu}{m_e c_0^2} \cdot \sin^2(\phi/2)} \quad (1.29)$$

schließlich die relative Frequenzänderung des gestreuten Photons.

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{1}{1 + \frac{m_e c_0^2}{2h\nu} \cdot \sin^2(\phi/2)} \quad (1.30)$$

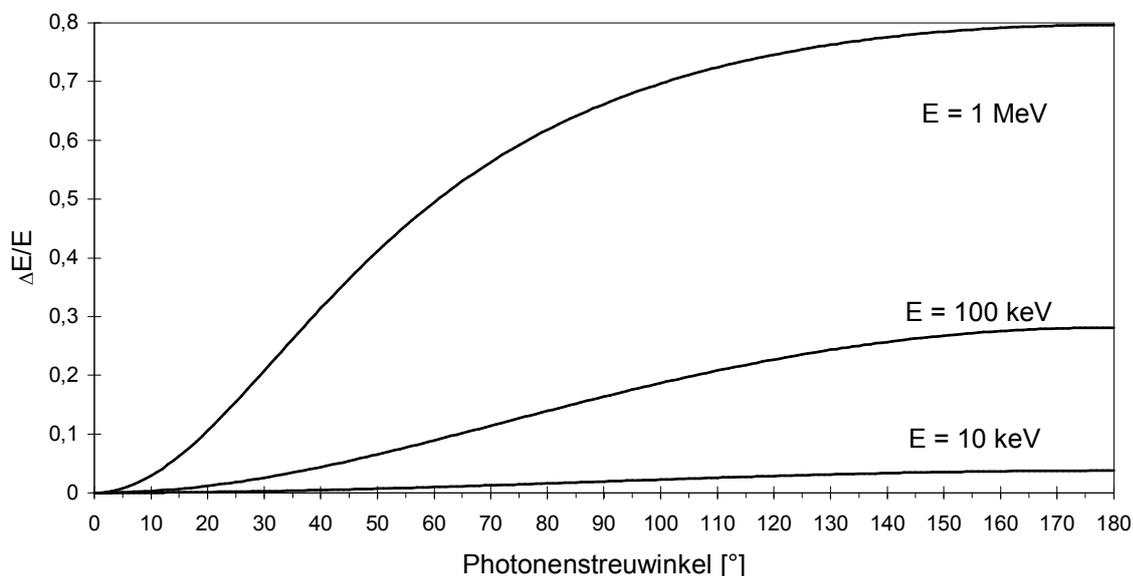


Abb. 1.5: Relative Frequenz- bzw. Energieänderung gestreuter Photonen bei einem Compton Prozeß in Abhängigkeit vom Streuwinkel.

Aus Abbildung 1.5 erkennt man, daß Photonen mit niedriger Energie ($h \cdot \nu < 511 \text{ keV}$) nur eine geringer Frequenzänderung mit zunehmenden Streuwinkel erfahren. Der Compton-

effekt kann also für kleine Streuwinkel auf jeden Fall vernachlässigt werden kann - ein für die Röntgen-Kleinwinkelstreuung wichtiges Ergebnis!

Der Vollständigkeit wegen sind noch die kinetische Energie des Elektrons, die Energie des Photons und der Zusammenhang zwischen den Streuwinkeln des Elektrons und dem des Photons in den Gleichungen 1.31 bis 1.32 angeführt.

Aus der Energiegleichung 1.23 läßt sich zunächst die kinetische Energie des Rückstoßelektrons als Funktion von $(v-v')$ und in Verbindung mit Gleichung 1.29, als Funktion vom Photonenstreuwinkel ϕ berechnen:

$$E_{\text{kin}} = hv \cdot \frac{(2hv/m_e c_0^2) \cdot \sin^2(\phi/2)}{1 + (2hv/m_e c_0^2) \cdot \sin^2(\phi/2)} = hv \cdot \frac{(hv/m_e c_0^2) \cdot (1 - \cos\phi)}{1 + (hv/m_e c_0^2) \cdot (1 - \cos\phi)} \quad (1.31)$$

Abschließend sei noch der Zusammenhang zwischen den Streuwinkeln φ des Elektrons und ϕ des Photons bei verschiedenen Verhältnissen von $hv/m_e c_0^2$ angegeben. Aus dem Impulserhaltungssatz (Glg. 1.24 und 1.25) folgt nach Umordnung und Division

$$\tan \varphi = \sin \phi / \left[(v/v') - \cos \phi \right]$$

Den Wert (v/v') entnimmt man aus der Gleichung 1.29 und erhält schließlich:

$$\varphi = \arctan \left(\frac{1}{1 + hv/m_e c_0^2} \cdot \cot(\phi/2) \right) \quad (1.32)$$

Aus Gleichung 1.32 folgt zweierlei:

Erstens ist der Winkel des Rückstoßelektrons bei Photonenenergien, die viel kleiner als die Elektronenruheenergie (511 keV) sind, nur vom Streuwinkel des Photons abhängig und zweitens bilden gestreutes Photon und Rückstoßelektron stets einen spitzen Winkel zueinander, das heißt das Elektron wird immer nach vorn geschleudert.

Im Jahr 1928 berechneten *Klein und Nishinna* [6], [8] mit Methoden der Quantenelektrodynamik den totalen differentiellen Wirkungsquerschnitt eines freien Elektrons bei einem Compton-Prozeß ($\sigma_{\text{koh}} + \sigma_{\text{inkoh}}$).

$$\frac{d_e \sigma_{\text{K-N}}}{d\Omega} = \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0 m_e c_0^2)^2} \left(\frac{1}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos\phi)} \right)^2 \cdot \left(1 + \frac{\alpha^2 (1 - \cos\phi)^2}{(1 + \alpha(1 - \cos\phi)) \cdot (1 + \cos^2 \phi)} \right) \quad (1.33)$$

mit $\alpha = hv/m_e c_0^2$

Der totale Wirkungsquerschnitt über den gesamten Raum errechnet sich durch Substitution von $d\Omega$ mit $2\pi \cdot \sin\phi \cdot d\phi$ und Integration über alle Streuwinkel.

$${}_{\text{e}}\sigma_{\text{K-N}} = \frac{3}{4}\sigma_{\text{T}} \cdot \left(\frac{1+\alpha}{\alpha^2} \cdot \left(\frac{2 \cdot (1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{\ln(1+2\alpha)}{\alpha} \right) + \frac{\ln(1+2\alpha)}{2\alpha} - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right) \quad (1.34)$$

In erster Näherung erhält man für die Gesamtwahrscheinlichkeit, daß ein Photon mit einem Elektron einen Compton-Prozeß eingeht,

$${}_{\text{e}}\sigma_{\text{K-N}} = \frac{\sigma_{\text{T}}}{1 + \frac{2h\nu}{m_{\text{e}}c_0^2}} \quad (1.35)$$

wobei σ_{T} der Wirkungsquerschnitt für Thomson-Streuung aus Gleichung 1.21 ist. Es zeigt sich, daß die Compton Wechselwirkung für kleine Energien (d.h. für $h\nu \ll m_{\text{e}}c_0^2$) in die kohärente Thomson-Streuung übergeht.

Um den Wirkungsquerschnitt für kohärente Streuung ${}_{\text{e}}\sigma_{\text{koh}}$ bei einem Compton-Prozeß zu berechnen muß die Differenz zwischen dem totalen Wirkungsquerschnitt ${}_{\text{e}}\sigma_{\text{K-N}}$ und dem Wirkungsquerschnitt für inkohärente Wechselwirkung ${}_{\text{e}}\sigma_{\text{inkoh}}$ berechnet werden.

Dazu wird ${}_{\text{e}}\sigma_{\text{K-N}}$ in Glg. 1.34 mit $E_{\text{kin}}/h\nu$ multipliziert. E_{kin} bestimmt die Energie des Rückstoßelektrons, wenn das Photon in den Winkel ϕ gestreut wurde (siehe Glg. 1.30).

$$\frac{d_{\text{e}}\sigma_{\text{inkoh}}}{d\Omega} = \frac{d_{\text{e}}\sigma_{\text{K-N}}}{d\Omega} \cdot \frac{\phi \cdot (1 - \cos\phi)}{1 + \phi \cdot (1 - \cos\phi)} \quad (1.36)$$

Wird wieder über alle Streuwinkel ϕ integriert, erhält man den von Johns und Laughlin berechneten Wirkungsquerschnitt für die inkohärente Wechselwirkung [9].

$${}_{\text{e}}\sigma_{\text{inkoh}} = \frac{3}{4}\sigma_{\text{T}} \left(\frac{2(1+\alpha)^2}{\alpha^2(1+2\alpha)} - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} + \frac{(1+\alpha)(1+2\alpha-2\alpha^2)}{\alpha^2(1+2\alpha)^2} - \frac{4\alpha^2}{3(1+2\alpha)^3} - \left(\frac{1+\alpha}{\alpha^3} - \frac{1}{2\alpha} + \frac{1}{2\alpha^3} \right) \ln(1+2\alpha) \right) \quad (1.37)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $d_{\text{e}}\sigma_{\text{koh}}/d\Omega$ bei einem Compton-Prozeß pro Raumwinkel beträgt:

$$\frac{d_{\text{e}}\sigma_{\text{koh}}}{d\Omega} = \frac{d_{\text{e}}\sigma_{\text{K-N}}}{d\Omega} - \frac{d_{\text{e}}\sigma_{\text{inkoh}}}{d\Omega} \quad (1.38)$$

Anstatt über alle Winkel zu integrieren läßt sich der Streuwirkungsquerschnitt ${}_{\text{e}}\sigma_{\text{koh}}$ für kohärente Streuung einfacher aus der Differenz der Gleichungen 1.34 und 1.37 bestimmen.

$${}_{\text{e}}\sigma_{\text{koh}} = {}_{\text{e}}\sigma_{\text{K-N}} - {}_{\text{e}}\sigma_{\text{inkoh}} \quad (1.39)$$

In Abbildung 1.6 sind totale Wirkungsquerschnitt für Compton ${}_{\text{e}}\sigma_{\text{K-N}}$, der Streuwirkungsquerschnitt ${}_{\text{e}}\sigma_{\text{koh}}$ und der Wirkungsquerschnitt für inkohärente Streuung für ein Elektron

als Funktion der einfallenden Photonenenergie dargestellt. Bei geringer Photonenergie nähert sich σ_{K-N} dem klassischen Thomsonkoeffizient σ_T .

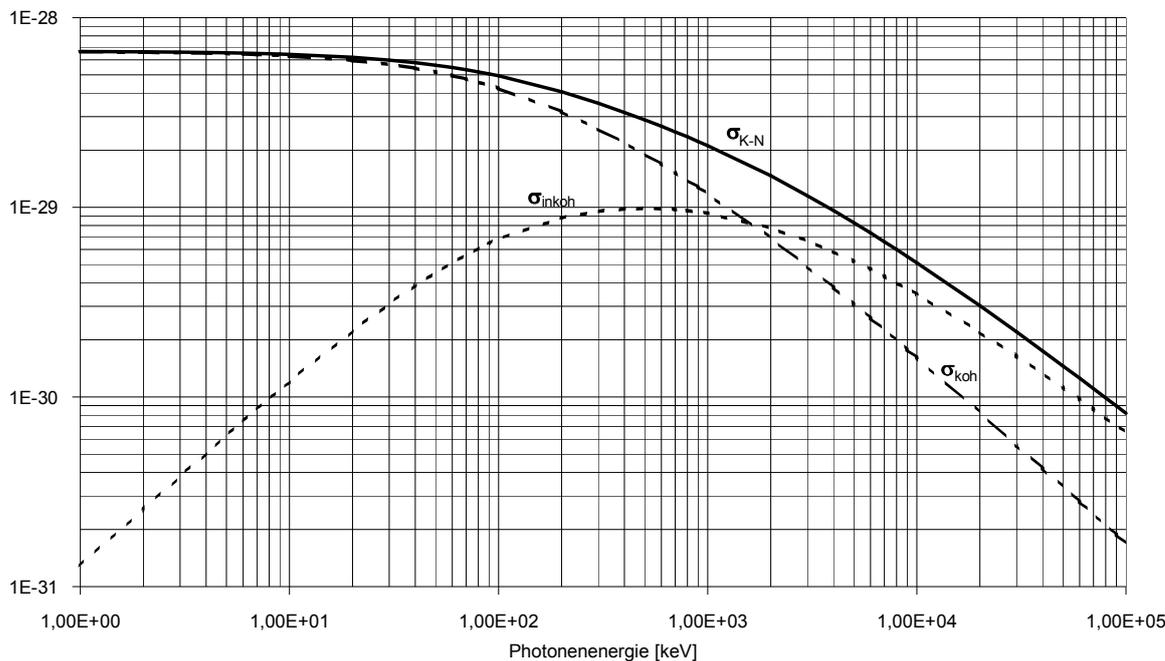


Abb. 1.6: Totaler Wirkungsquerschnitt eines Elektrons für Compton-, kohärente- und inkohärente Streuung als Funktion der Photonenenergie [in keV]

1.2.3. Paar- und Triplettbildung

Bei Photonenenergien größer als $2m_e c_0^2$ ($=1,02$ MeV) nimmt die Absorption wieder zu. Der Grund ist ein neuer energieverzerrender Prozeß. Wenn das Photon in die Nähe des Kerns gelangt, kann es plötzlich verschwinden und daraus ein Positron-Elektron Paar werden (siehe Abb. 1.7).

Der Energieüberschuß des Photons kann als kinetische Energie auf beide Teilchen aufgeteilt werden.

$$h\nu = 1,02 \text{ MeV} + E_+ + E_- \quad (1.40)$$

Die Impulserhaltung wäre allerdings im Vakuum nicht möglich, denn das Photon hat den Impuls $h\nu/c$, und das ist bei einem Paarbildungsprozeß immer größer als $2m_e c_0$, d.h. die beiden Elektronen müßten in Vorwärtsrichtung schneller als mit Vakuumlichtgeschwindigkeit fliegen). Jenes Teilchen (meistens der Kern) in dessen Feld die Paarbildung erfolgt, muß deshalb den Differenzimpuls aufnehmen. Darum hängt die Paarbildungswahrscheinlichkeit auch von der Art des Stoffes ab [10].

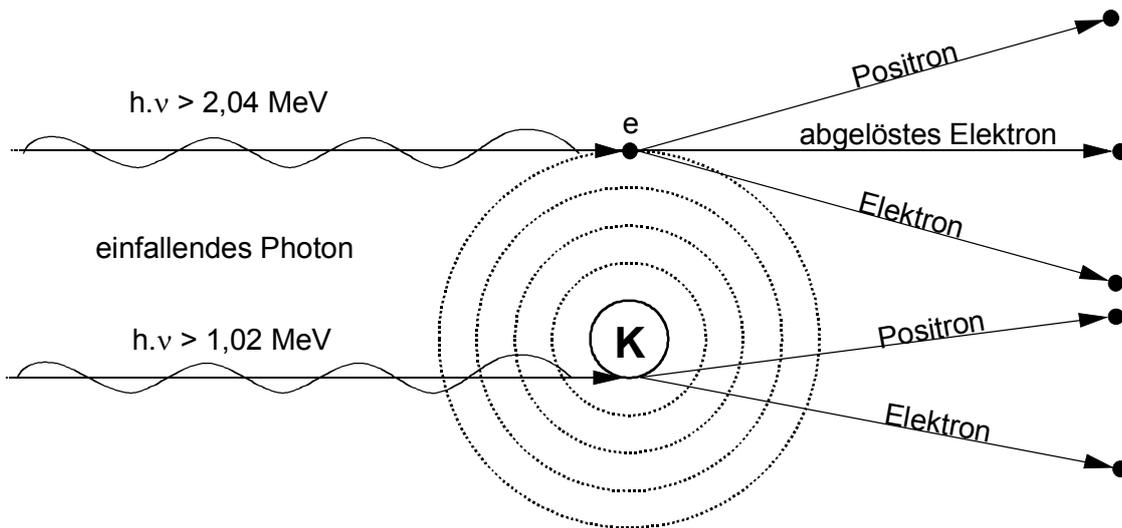


Abb. 1.7: Absorption eines Photons durch Paar- und Triplettbildung

Die Triplettbildung ist der Paarbildung vom Prinzip her ähnlich mit dem Unterschied, daß das Photon mit einem Atomelektron wechselwirkt. Bei diesem Prozeß werden drei Teilchen erzeugt: ein Elektron und ein Positron sowie das herausgeschlagene Atomelektron (Triplet). Zur Erzeugung eines Triplets ist eine minimale Photonenenergie von 2,04 MeV notwendig. Normalerweise ist die Häufigkeit der Triplettbildung wesentlich geringer als die Paarbildung und wird deshalb im folgenden nicht weiter diskutiert.

1.3. Einführung in die Streutheorie

Für das Zustandekommen eines Röntgendiffraktogramms, oder einer diffusen Kleinwinkelstreu Kurve ist das Verständnis von Interferenz und Beugung eine notwendige Grundvoraussetzung. Im folgenden wird neben der klassischen Anschauung der Interferenz elektromagnetischer Wellen, ein Ansatz zum quantenmechanischen Verständnis der Beugung am Gitter, Blenden, Elektronen, etc. unternommen. Weiters werden die allgemeinen Grundlagen der Röntgenbeugung, beziehungsweise Röntgendiffraktion und im speziellen die der Röntgenkleinwinkelstreuung (kurz: RKWS) skizziert.

Die Theorie wird in dieser Arbeit aber nur *überblicksmäßig* dargestellt werden, soweit dies zum späteren Verständnis notwendig erscheint, da zu diesem Thema genügend weiterführende Literatur existiert (z.B. im Literaturverzeichnis [11-21]).

1.3.1. Interferenz und Beugung

"Niemand hat jemals vermocht, den Unterschied zwischen Interferenz und Beugung befriedigend zu definieren. Es ist einfach eine Frage der Gewohnheit, und es gibt keinen spezifischen, wichtigen physikalischen Unterschied zwischen ihnen. Am besten können wir es ganz grob wohl so ausdrücken: Wenn sich nur wenige Quellen, sagen wir zwei, überlagern, dann wird das Ergebnis gewöhnlich Interferenz genannt, wenn es aber eine große Anzahl von ihnen gibt, wird anscheinend das Wort Beugung häufiger gebraucht." [aus: R.P. Feynman, Physik I, 3. Aufl., Oldenburg Verlag (1992), München, S 399 ff.]

Zur Interferenz kommt es, wenn ein Lichtstrahl, beispielsweise durch einen halbdurchlässigen Spiegel eines Interferometers, aufgeteilt wird und die Teilstrahlen nach zurücklegen von unterschiedlichen Lichtwegen wieder vereint werden. Auf einem Schirm sind dann die typischen Intensitätsschwankung (Interferenzmuster) zu beobachten.

Im klassischen Wellenbild bereitet die Erklärung der Strahlenteilung keine besonderen Schwierigkeiten: die einfallende Welle wird in zwei Teilwellen, die reflektierte und die durchgehende, aufgespalten, wobei jede der Teilwellen jeweils die Hälfte der einfallenden Energie erhält. Weniger verständlich dagegen ist die Vorstellung von räumlich lokalisierten Energiequanten, welche grundsätzlich unteilbar sind [3].

Voraussetzung für das Zustandekommen von Interferenzerscheinungen ist das Vorhandensein von kohärenten, oder zumindest "teilweise" kohärenten Wellenzügen.

a) Zeitliche und räumliche Kohärenz

Der Begriff Kohärenz wird im Zusammenhang mit elektromagnetischen Wellen verwendet, was eine klassische Betrachtung des Lichtes voraussetzt. Man spricht von kohärenten Wellen, wenn diese bis auf eine *konstante Phasenverschiebung* gleichen Amplitudenverlauf besitzen. Daneben herrscht aber auch manchmal nur eine *teilweise Kohärenz*, die sich in einem geringeren Kontrast bei Interferenzerscheinungen äußert. Licht wird *örtlich kohärent* bezeichnet, wenn die Wellen an beliebigen Punkten des Raumes eine feste Phasenbeziehung besitzen. Entsprechend müssen *zeitlich kohärente* Wellenzüge an einem fixen Punkt zu verschiedenen Zeitpunkten eine konstante Phasenbeziehung aufweisen.

Übliche Lichtquellen wie Sonne, Glüh- und Gasentladungslampen haben meist nur geringe (partielle) Kohärenz und können beinahe als inkohärent bezeichnet werden. Das hängt damit zusammen, daß das Frequenzspektrum von diesem sogenannten weißen Licht keine scharfe Spektrallinie, sondern ein breites Spektrum aufweist. Auch hoch monochromatisches Licht besitzt eine spektrale Verteilung mit einer bestimmten Halbwertsbreite $\Delta\nu$. Daraus errechnet sich eine *Kohärenzzeit* von $\tau = 1/\Delta\nu$ und eine *Kohärenzlänge* von $L = c \cdot \tau$.

Je nach Natur der Lichtquelle ergeben sich verschiedene Werte für die Kohärenzlänge. Bei stark monochromatischem Licht von ($\Delta\nu=10^9$ Hz) errechnet sich eine Kohärenzdauer von $\tau=10^{-9}$ s und eine Kohärenzlänge von 30 cm. Bei weißem Licht, welches das ganze sichtbare Spektrum enthält, verkürzt sich die Kohärenzlänge dementsprechend auf 1 μm . Eine Interferenz wäre aufgrund der sehr kurzen Beobachtungszeit von ca. $3 \cdot 10^{-15}$ s nicht beobachtbar.

b) Interferenz des Photons mit sich selbst

Die Erklärung der Interferenz im Photonenbild stößt auf die Schwierigkeit der Unteilbarkeit von einem Photon als Energieteilchen. Man könnte daher leicht zur falschen Annahme kommen, daß mehrere Photonen bei einer Interferenzerscheinung beteiligt sind. Dies hätte aber eine drastische Intensitätsabhängigkeit des Interferenzbildes zur Folge, da bei niedriger Photonenzahl immer seltener ein zweites Photon zur Interferenz vorhanden wäre. Dazu wurden bereits sehr früh Experimente unternommen (Taylor 1909, Dempster und Batho 1927), die aber auch bei noch so geringer Intensität immer eine Interferenz beobachteten. Damit scheint die Dirac'sche Behauptung "Interferenz des Photons mit sich selbst" auch experimentell bestätigt zu sein.

Die Quantenmechanik kann diesen Sachverhalt nicht verständlich erklären, aber dafür um so besser quantitativ formulieren [3].

Das Problem der Strahlaufteilung mit einem einzigen einfallenden Photon wird durch Superposition der zwei Zustände, welche durch Wellenfunktionen beschrieben werden,

1. das Photon befindet sich im Strahl 1 und nicht im Strahl 2
2. das Photon befindet sich im Strahl 2 und nicht im Strahl 1

gelöst. Dies bedeutet aber, die Aussage, das Photon sei entweder in dem einen oder im anderen Strahl, ist falsch, da eine prinzipielle Unbestimmtheit des Weges vorliegen muß, ja sogar Voraussetzung für das Zustandekommen von Interferenz ist. Eher muß davon ausgegangen werden, daß das Photon sowohl den einen als auch den anderen Teilstrahl kennt (solange es nicht registriert wird), wenn es mit sich selbst interferieren will.

1.3.2. Die Physik der Röntgenbeugung

Im Abschnitt 1.2.2 wurde bereits auf die Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen eingegangen. Da der Kern eines Atoms ca.1837 mal mehr Masse als ein Elektron besitzt, kann dieser während des gesamten Vorganges als stationär betrachtet werden. In der Sichtweise der klassischen Theorie wird das Elektron vom einfallenden elektromagnetischen Feld (den Photonen) zu einer Dipol-Schwingung angeregt und so zum *harmonischen Oszillator*. Das beschleunigte Elektron wirkt also wie eine elektromagnetische Quelle, welche Strahlung gleicher Wellenlänge und der Amplitude ψ_e aussendet [14].

$$\psi_e(\Theta) = \psi_0 \cdot \left(\frac{r_e}{a}\right)^2 \cdot p(\Theta) = \varepsilon_0 \cdot \frac{c_0}{2} \cdot E_0^2 \cdot \left(\frac{r_e}{a}\right)^2 \cdot p(\Theta) \quad [\text{in W.m}^{-2}] \quad (1.41)$$

- r_e klassischer Elektronenradius (siehe Glg. 1.21) [=2,818.10⁻¹⁵ m]
- a Entfernung des Detektors vom schwingenden Elektron [m]
- $p(\Theta)$ Polarisationsfaktor (bei kleinen Winkeln ist $p=1$ eine Konstante)⁹
- ψ_0 Energieflußdichte¹⁰ des einfallenden Strahls ¹¹ [W.m⁻²]
- ε_0 Dielektrizitätskonstante des Vakuums [8,8542.10⁻¹² A.s.V⁻¹.m⁻¹]
- E_0 Amplitude des einfallenden elektrischen Feldes [V.m⁻¹]
- Θ Streuwinkel [rad]

⁹ Der Polarisationsfaktor ist vom Streuwinkel abhängig und beträgt für unpolarisierte Wellen $p(\Theta) = (1 + \cos^2 \Theta) / 2$; für polarisierte Strahlung gilt $p(\Theta) = \sin^2(\Theta)$.

¹⁰ Zur Unterscheidung zwischen der physikalischen Größe der Energieflußdichte und der relativen Größe der Intensität werden im weiteren die Symbole " ψ " und " I " benützt.

¹¹ ψ_0 ist der zeitliche Mittelwert des Poynting'schen Vektors ($\vec{S} = \vec{E} \times \vec{B}$)

Die *Streuintensität eines einzelnen Elektrons*, hängt also bei einem bestimmten Beobachtungsabstand, abgesehen vom Polarisationsfaktor, nur von der Intensität des einfallenden Strahls ab. Hat nun aber ein eintreffendes Photon die Wahl mit zwei oder mehr Elektronen in Wechselwirkung zu treten, so wird es zur Interferenz kommen, woraus eine Information über die Abstandsverteilung der Elektronen gewonnen werden kann.

a) Streuung an Elektronen - Definition des Streuvektors

Bei diesem Versuch bestche das einfallende Parallelstrahlbündel aus Photonen, die in den Punkten A und B mit fiktiven, *freien Elektronen* wechselwirken.

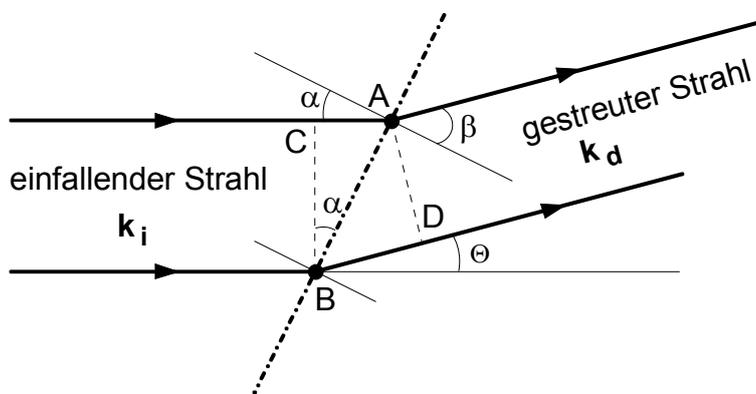


Abb. 1.8: Klassische Erklärung der Streuung an zwei Elektronen. Durch den Laufzeitunterschied der Welle in den Punkten A und B ergibt sich eine Phasendifferenz $\Delta\varphi$ in der Sekundärwelle, die eine von der geometrischen Anordnung der beiden Streuzentren abhängige Interferenz erzeugt:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \overline{AB} \cdot (\sin\beta - \sin\alpha) \quad (1.42 \text{ a})$$

Mit $\Delta\vec{k} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ als Streuvektor (Abb. 1.9) und $\vec{r} = \overrightarrow{AB}$ kann die Phasendifferenz aus dem Skalarprodukt dieser beiden Vektoren errechnet werden.

$$\Delta\varphi = \Delta\vec{k} \cdot \vec{r} \quad (1.42 \text{ b})$$

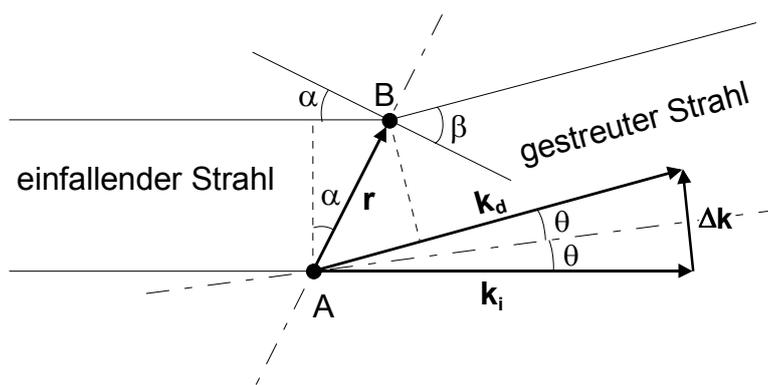


Abb. 1.9: Definition des Streuvektors.

Der Streuvektor ($\Delta\vec{k}$) gibt die Richtungsänderung zwischen einfallendem und gestreutem Strahl wieder und hat den Betrag:

$$|\Delta\vec{k}| = h = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\theta \quad (1.43)$$

θ ist nur der halbe Streuwinkel und es gilt die Beziehung: $\Theta = 2\theta = \beta - \alpha$

\vec{k}_i Wellenzahlvektor der eintreffenden Photonen $|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ [m}^{-1}\text{]}$

\vec{k}_d Wellenzahlvektor der gestreuten Photonen $|\vec{k}_d| = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ [m}^{-1}\text{]}$

Durch Einführung des Streuvektors erhält man ein von der Wellenlänge unabhängiges Ergebnis. Je nach verwendeter Wellenlänge bedeutet dann ein bestimmter $\Delta\vec{k}$ Wert einen unterschiedlichen Streuwinkel.

b) Streuung an mehreren Streuzentren - Partikel im Vakuum

Bei einem realen Experiment besteht das Teilchen aus einer großen Anzahl von Atomen die alle einen Beitrag zur Gesamtstreuung liefern. Die Elektronen sind keine freien Teilchen, sondern durch die Atome in einer bestimmten Anordnung fixiert. Durch die örtliche Ausdehnung der Streuzentren kommt es zu Interferenzen zwischen den Streuwellen die von diesen Zentren ausgehen, die stark vom Beobachtungs- bzw. Streuwinkel abhängen. Sind n Streuzentren im untersuchten Medium vorhanden, so wird die resultierende Streuintensität durch *vektorielle Addition* der von den einzelnen Streuzentren ausgehenden Intensitäten gemäß 1.44a berechnet.

$$I(\Delta\vec{k}) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(\Delta\vec{k}) \cdot f_k(\Delta\vec{k}) \cdot e^{-j\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_{ik}} \quad (1.44a)^{12}$$

f_i, f_k Atomstreu-, oder Formfaktor des i-ten bzw. k-ten Atoms (vgl. 1.2.2.)

r_{ik} Abstand zwischen den Streuzentren i und k [m]

Bei anomaler Streuung (die verwendete Wellenlänge liegt in der Nähe der Absorptionskante eines Atoms) ist f_i bzw. f_k eine komplexe Größe und wird als Atomstreufaktor in Tabellen geführt [6, 7]. Bei kleinen Streuwinkel ist der Atomstreufaktor näherungsweise konstant und proportional der Anzahl der Elektronen im Streuzentrum. Die Abhängigkeit von f bei großen Winkeln ist hauptsächlich durch den Betrag (Länge) des Streuvektors $\Delta\vec{k}$ bestimmt.

Bilden Elektronen diese Streuzentren, so wird $f(\Delta\vec{k}) = 1$ eine Konstante und der Ausdruck in Glg. 1.44a geht über in

$$\psi(\Delta\vec{k}) = \psi_e \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n e^{-j\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_{ik}} \quad (1.44 b)$$

ψ_e Streuintensität eines einzelnen Elektrons nach Glg. 1.41 [W.m⁻²]

Die Doppelsumme in Gleichung 1.44 ist auch über die Kombination der Indizes i=k zu bilden. Diese Glieder stellen die Beiträge der Elektronen an sich dar, während die Summanden mit gemischten Indizes als Interferenzterme aufgefaßt werden können.

Zur Unterscheidung der physikalischen Größe, der Energieflußdichte, und der relativen Größe, der Intensität, werden im folgenden die Symbole ψ bzw. I benutzt.

¹² Auf Grund der zeitlichen Mittelwertbildung entfällt der Term $e^{j\omega t}$.

Für eine kontinuierliche Elektronendichte $\rho(\vec{r})$, wird die Summe in 1.44a durch ein Integral ersetzt. In einem Volumenelement $d\vec{r}$, das viel kleiner als die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist, werden an der Stelle \vec{r}_i , $\rho(\vec{r}_i) \cdot d\vec{r}_i$ Elektronen mit der gleichen elektrischen Feldstärke angeregt. Nach phasenrichtiger Integration über das gesamte bestrahlte Volumen V erhält man die Gesamtstreuamplitude¹³.

$$F(\Delta\vec{k}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{-j\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot d\vec{r} \quad (1.45)$$

$\rho(\vec{r})$ Elektronendichte: Anzahl der Moleküle pro Volumen [m^{-3}]¹⁴

$F(\Delta\vec{k})$ relative Streuamplitude [dimensionslos]

Die der Messung zugängliche Streuintensität für das Partikel errechnet sich aus dem Produkt der Streuamplitude mit deren konjugiert komplexen Amplitude. Berücksichtigt man noch den Faltungssatz in der Fouriertransformation so erhält man folgendes Ergebnis für die *relative Größe der Streuintensität*¹⁵ von Partikeln im *Vakuum*.

$$I(\Delta\vec{k}) = \int_V \rho(\vec{r}) * \rho(\vec{r}) \cdot e^{-j\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \int_V \tilde{\rho}^2(\vec{r}) \cdot e^{-j\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (1.46)$$

$I(\Delta\vec{k})$ relative Streuintensität [dimensionslos]

$\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ Faltungsquadrat der Elektronendichte [m^{-3}]

Die Gesamtstreuintensität I wird also entweder durch Summenbildung einzelner Streuvektoren einer diskreten Ladungsverteilung (siehe 1.44), oder durch Integration einer kontinuierlichen Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ (Glg. 1.46) ermittelt. Dem entsprechend wird zwischen Kristallographie und diffuser Röntgenkleinwinkelstreuung unterschieden, obgleich immer das gleiche physikalische Prinzip zu tragen kommt, nämlich die Interferenz von Röntgenlicht an Elektronen.

Das Faltungsquadrat $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ in Gleichung 1.46 ist folgendermaßen definiert:

$$\tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) * \rho(\vec{r}) = \int_{\vec{r}=-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r}') \cdot \rho(\vec{r} - \vec{r}') \cdot d\vec{r}' \quad (1.47)$$

Das Faltungsquadrat $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ stellt somit die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte des Teilchens dar.

¹³ Die Streuamplitude ist die Fouriertransformierte der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$.

¹⁴ Die Elektronendichte darf nicht mit der in Glg. 1.3 definierten Raumladungsdichte [$C \cdot m^{-3}$] verwechselt werden!

¹⁵ Um zur physikalischen Größe, der Energieflußdichte $\psi(\Delta\vec{k})$ zu gelangen, muß $I(\Delta\vec{k})$ noch mit ψ_e multipliziert werden. ψ_e ist die in Glg 1.41 definierte Strahlungsleistung eines einzelnen Elektrons.

Im speziellen Fall für $\vec{r} = 0$ erhält man für das Faltungsquadrat:

$$\tilde{\rho}^2(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\vec{r}')^2 \cdot d\vec{r}' = V_{\text{Partikel}} \cdot \rho_{\text{Partikel}}^2 \quad (1.48)$$

V_{Partikel} Teilchenvolumen [m^3]

Bei $\vec{r} = 0$ wird im Faltungsintegral die Elektronendichte des Teilchen auf sich selbst abgebildet und als Ergebnis das Quadrat der Elektronendichte des Partikels selbst, multipliziert mit dessen Volumen, liefert.

Für die Elektronendichte des Partikels gilt:

$$\rho_{\text{Partikel}} = N_A \cdot Z \cdot \frac{D}{M} \quad (1.49)$$

N_A Avogadro-Konstante ($=6,0221367 \cdot 10^{23}$) [mol^{-1}]

Z Anzahl der Elektronen im Partikel (Σ der Ordnungszahlen der Atome)

D Dichte [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

M Molekulargewicht [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Durch Fourier-Umkehr der Gleichung 1.46 kann das Faltungsquadrat $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ bei Kenntnis der Streukurve folgendermaßen berechnet werden:

$$\tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Delta\vec{k}=0}^{\infty} I(\Delta\vec{k}) \cdot e^{j\Delta\vec{k}\vec{r}} \cdot d\Delta\vec{k} \quad (1.50)$$

c) Experimentelle Einschränkungen

Nach dem bisher gesagten (Gleichungen 1.45 bis 1.47) wäre rein mathematisch, die unmittelbare Bestimmung der Elektronendichte aus der gemessenen Streukurve durch eine Fourier-Rücktransformation möglich. Die Gesamtstreuamplitude entspricht ja der Fouriertransformation der Elektronendichtefunktion. Deswegen spricht man auch vom "realen" Raum und vom "reziproken", oder "Fourier" Raum.

Im Experiment selbst entsteht aber ein Informationsverlust, der eine direkte Bestimmung von $\rho(\vec{r})$ aus den folgenden Gründen nicht erlaubt.

1. Es ist technisch aussichtslos den kompletten Streuraum mit unendlich feiner Auflösung zu erfassen (Sampling- und Abbruchproblem) [21].
2. Eine direkte Messung der komplexen Streuamplitude ist ob der hohen Frequenzen undurchführbar. Durch die Messung von $I(\Delta\vec{k})$ geht die Phaseninformation der Streuamplitude verloren, was in der Literatur als Phasenproblem [16: 12. Kapitel: S 414ff] bekannt ist.

3. Die gemessene Intensität muß bzgl. mehrerer Faktoren korrigiert werden [16: 10. Kapitel: S 367-397].

Wie trotzdem eine gute Kenntnis über die Gestalt eines Teilchens und wichtige strukturrelevante Parameter aus einer Streukurve direkt gewonnen werden können, wird im folgenden Abschnitt kurz erläutert.

1.3.3. Die Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS)

Das Hauptaufgabengebiet der Röntgenkleinwinkelstreuung umfaßt die Strukturanalyse von kolloiden Systemen (Molekülkolloiden¹⁶) und Makromolekülen. Darüber hinaus eignet sich die RKWS aber auch, um die Riesenperioden von dicht gepackten Systemen mit Orientierung, wie natürliche und synthetische Fasern, verschiedene Kunststoffe, Inhomogenitäten (Versetzungen) in Legierungen, Gläser, usw., zu messen.

Bei der RKWS werden im Unterschied zur Kristallographie nicht hochgeordnete Strukturen, wie die Kristalle in einem festen Kristallgitter, untersucht, sondern *räumliche Mittelwerte* von *Elektronendichte-Unterschieden* (auch als *Differenzelektronendichte* bezeichnet). Es können zwar auch Bragg-Reflexe beobachtet werden, die von geschichteten Strukturen (Lipidmembranen, Kollagen, etc.) herrühren, aber meistens besteht das gemessene Streubild aus diffusen, konzentrischen Streukegeln, welche einen Öffnungswinkel von 4θ aufweisen¹⁷.

Für das Verständnis der Strukturforschung mittels Kleinwinkelstreuung sind zwei Grundgesetze wesentlich, welche hier in komprimierter Form zusammengefaßt sind.

- I. Die erzeugten Röntgenphotonen werden an Elektronen gestreut. Das resultierende Streumuster hängt somit von der Anordnung der Elektronen, bzw. den *Elektronendichteprofil* ab.
- II. Es besteht ein *reziproker* Zusammenhang zwischen dem gewonnenen Streubild und der tatsächlichen Struktur der Probe, d.h. je *größer* die zu messenden *Abstände* in der Probe im Vergleich zur verwendeten Wellenlänge, desto *kleiner* werden die *Streuwinkel*.

¹⁶ Molekülkolloide sind Makromoleküle wie Eiweißstoffe, Polysaccharide und Kautschuk, die kugelförmige (Globulär- oder Sphärokolloide), oder langgestreckte, fadenförmige Teilchen (Fibrillär- oder Linearkolloide) bilden können.

¹⁷ Im Fall isotroper Streuung genügt es nur einen linienhaften Teil des zweidimensionalen Streubildes zu beobachten. Weißt die Probe bestimmte Vorzugsrichtungen auf, was häufig bei synthetischen Polymeren der Fall ist, so entsteht ein anisotropes Streubild, welches mit einem zweidimensionalen Detektor aufgenommen werden muß.

1.3.3.1. Partikel in Lösung

Die Interpretation von Streudaten ist im allgemeinen eine schwierige Aufgabe, wenn nicht gerade eine Probe analysiert wird, die zu einem idealen Modell paßt, das über Jahre hinweg bereits gut entwickelt wurde, denn nur unter gewissen Randbedingungen kann unmittelbar eine Information aus der Streukurve gewonnen werden.

Voraussetzung ist eine verdünnte, monodisperse Lösung und eine genügend große Entfernung zwischen den Streuzentren, so daß eine Wechselwirkung derselben ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich darf es keine Regelmäßigkeiten in der gegenseitigen Anordnung der Teilchen (Streuzentren) geben, d.h.: die Orientierung der Partikeln im Raum ist statistisch. Damit werden isolierte Einzelteilchen (Partikel), *gleicher Gestalt und Größe (monodispers)* betrachtet, welche in *wechselwirkungsfreier Fernordnung* zueinander stehen, wie es zum Beispiel bei verdünnten Lösungen von Makromolekülen der Fall ist, wo eine völlige Zufälligkeit der Orientierung der Inhomogenitäten gegeben ist.

Der Einfluß des Lösungsmittel auf die Gestalt und Größe der Partikel wird durch Messung bei verschiedenen Konzentrationen und nachfolgender Extrapolation der Streukurve auf eine unendlich verdünnte Lösung ($c=0$) berücksichtigt. Allfällige Inhomogenitäten des Lösungsmittels selbst, werden dadurch wahrgenommen, daß man nur das Lösungsmittel mißt und von der Summenstreukurve (Partikel + Lösungsmittel) subtrahiert.

Die Streuamplitude setzt sich dann nur aus der Summe der Einzelstreuungen der Teilchen zusammen (keine Interferenzen zwischen verschiedenen Teilchen). Man bezeichnet daher diese Art der Streuung auch als *Partikelstreuung*.

Die Streuzentren sind quasi in einer Matrix eingebettet, die ein homogenes Medium mit einer mittleren Elektronendichte $\bar{\rho}_0$ bildet [14: O. Glatter: S 114 ff].

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \bar{\rho}_0 \quad (1.51)$$

Die Subtraktion der mittleren Elektronendichte des Dispergens führt zu einer Vereinfachung der Situation, da jetzt ein analoger Fall zu dem vorhin besprochenen Fall eines Streuzentrums im Vakuum vorliegt. Es wird also angenommen, daß die homogene Umgebung nicht streut. Die Streuung des Untergrundes $\bar{\rho}_0$ ist auf Grund des großen Gesamtvolumens erst bei extrem kleinen Winkeln festzustellen, die der Messung nicht zugänglich sind. Deshalb kann auch die Streuung $\bar{\rho}_0$ von getrost vernachlässigt werden. Auf eine Verifikation dieser Annahme wird hier verzichtet, kann aber in den entsprechenden Literaturstellen [z.B.: 22] gefunden werden.

Anstelle der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ tritt eine Differenzelektronendichte $\Delta\rho(\vec{r})$ und das Faltungsquadrat in Gleichung 1.47 geht in die nachfolgende Korrelationsfunktion, die auch als Charakteristik des Teilchens bezeichnet wird, über.

$$\gamma(\vec{r}) = \langle \Delta\rho(\vec{r}) * \Delta\rho(\vec{r}) \rangle = \tilde{\rho}^2(\vec{r}) - V \cdot \bar{\rho}_0^2 \quad (1.52)$$

$\gamma(\vec{r})$ Faltungsquadrat der Differenzelektronendichte [m^{-3}]

V komplette, bestrahlte Volumen [m^3]

Durch die *räumliche Mittelung* über alle Lagen und mit $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ vereinfacht sich die allgemeine Formel für die Streuintensität in Gleichung 1.46 folgendermaßen:

$$\langle I(\Delta\vec{k}) \rangle = I(|\Delta\vec{k}|) = I(h) = 4\pi \int_0^\infty r^2 \cdot \gamma(r) \cdot \langle e^{-j(\Delta\vec{k} \cdot \vec{r})} \rangle \cdot dr = 4\pi \int_0^\infty p(r) \cdot \frac{\sin(h \cdot r)}{h \cdot r} \cdot dr \quad (1.53)$$

wobei $p(r)$ als *Elektronenpaarverteilungsfunktion* bezeichnet wird.

$$p(r) = r^2 \cdot \gamma(r) \quad (1.54)$$

$p(r)$ Abstandsfunktion der Elektronenpaare [m^{-1}]

Man erkennt, daß die Streuamplitude durch die räumliche Mittelung der Streuzentren, nur mehr *vom Betrag* und nicht mehr von der Richtung des *Streuvektors* abhängt. Auch die dreidimensionale Fourier-Transformation geht in die zentrosymmetrische Form über. Durch diese Mittelung geht dem System allerdings Information verloren, was für die spätere Auswertung von großer Bedeutung ist.

Die Partikelstreucurve $I(h)$ gibt somit über den *Abstand zwischen den Streuzentren* und über das *gemittelte Elektronendichteprofil*¹⁸ der Partikel Auskunft. Aus der Messung von $I(h)$ können unter den genannten Bedingungen die folgenden Strukturparameter direkt berechnet werden [14, 17].

a) Streumassenradius R_g (Radius of gyration)

Der Streumassenradius R_g ist die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat sämtlicher Elektronenschwerpunkte, analog der Definition des Trägheitsmassenradius in der Mechanik, nur daß anstatt von Massenelementen, Elektronen herangezogen werden.

$$R_g = \sqrt{\frac{\int \Delta\rho(\vec{r}) \cdot \vec{r}^2 \cdot d\vec{r}}{\int \Delta\rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}}} \text{ bzw. } R_g^2 = \frac{\int p(r) \cdot r^2 \cdot dr}{2 \cdot \int p(r) \cdot dr} = \quad (1.55)$$

Die experimentelle Bestimmung folgt aus der sogenannten Guinier-Approximation. Guinier [19] fand heraus das jede Streukurve im Innenteil einer Gaußkurve folgt, die im

¹⁸ Durch die räumliche Mittelung ist auch das Faltungsquadrat nur mehr eine Funktion des Betrages von \vec{r} . Da dies im allgemeinen aber nicht für $\rho(\vec{r})$ gilt, geht hier offensichtlich Information verloren.

reziproken Raum die folgende Gestalt hat:

$$I(h) = I_0 \cdot e^{-R_g^2 \cdot h^2 / 3} \quad (1.56)$$

Bei logarithmischer Auftragung der gemessenen Streukurve $I(h)$ in einem sogenannten Guinierplot, bei dem $\ln(I)$ als Ordinate und h^2 als Abszisse dargestellt wird, kann aus der Steigung der Geraden im *Innenteil der Streukurve* der Streumassenradius R unmittelbar bestimmt werden. R ist ein wichtiger Parameter für strukturelle Veränderungen einer Substanz. Bei plattenförmigen Systemen kann der Streumassenradius der Schichtdicke R_t und bei stäbchenförmigen Partikel der Streumassenradius des Querschnitts R_c bestimmt werden.

b) Die Invariante

Die in Gleichung 1.50 definierte charakteristische Funktion $\gamma(r)$ geht für große r -Werte gegen Null, wenn keine Fernordnung zwischen den Streuzentren existiert. Aus den Definitionen 1.48 und 1.52 folgt:

$$\gamma(0) = V_{\text{Partikel}} \cdot \rho_{\text{Partikel}}^2 - V_{\text{Partikel}} \cdot \rho_0^2 = V_{\text{Partikel}} \cdot \overline{\Delta\rho^2} = V_{\text{Partikel}} \cdot (\rho_{\text{Partikel}}^2 - \rho_0^2) \quad (1.57)$$

$\overline{\Delta\rho^2}$ mittlere quadratische Schwankung der Differenzelektronendichte [m^{-6}]

Die Korrelationsfunktion $\gamma(r)$ kann auch aus der Fourier-Rücktransformation von 1.53 berechnet werden.

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(h) \cdot h^2 \cdot \frac{\sin(h \cdot r)}{h \cdot r} \cdot dh \quad (1.58)$$

Aus den Definitionen 1.57 und 1.58 errechnet sich:

$$\gamma(0) = V_{\text{Partikel}} \cdot \overline{\Delta\rho^2} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(h) \cdot h^2 \cdot dh \quad (1.59)$$

Das Integral in Gleichung 1.58 bildet das zweite Moment der Streukurve und ist stets dem *Nettokontrast des räumlich gemittelten Quadrat der Differenzelektronendichte* $\overline{\Delta\rho^2}$ proportional und von der Form und der Verteilung der Partikel (Dispersionsgrad) *unabhängig*, d.h. dieses Integral bildet eine *Invariante*. Deshalb wird $\overline{\Delta\rho^2}$ auch als Streukraft des Systems bezeichnet.

Nach Porod [22] wird die Invariante Q für einen genügend kleinen, punktförmigen Primärstrahl folgendermaßen angegeben.

$$Q = \psi_e \cdot \int_0^\infty I(h) \cdot h^2 \cdot dh = 2\pi^2 \cdot \psi_e \cdot V_{\text{Partikel}} \cdot \overline{\Delta\rho^2} \quad (1.60 \text{ a})$$

ψ_e Energieflußdichte eines einzelnen Elektrons, mit $p=1$ (siehe 1.41)

Für die spaltverschmierte Streukurve (mit Tilde gekennzeichnet) gilt:

$$\tilde{Q} = \int_0^{\infty} \tilde{I}(h) \cdot h \cdot dh = 2\pi \cdot \frac{r_e^2}{a} \tilde{\psi}_0 \cdot B \cdot \lambda \cdot d \cdot \overline{\Delta\rho^2} \quad (1.60 \text{ b})$$

wobei r_e der klassische Elektronenradius in Gleichung 1.21, a der Abstand zwischen Präparat und Detektor, $\tilde{\psi}_0$ die Energieflußdichte des Primärstrahls pro Längeneinheit, B die Primärstrahlbreite in der Detektionsebene und d die Präparatdicke darstellt.

Aus der Invarianten Q und der zum Nullwinkel extrapolierten Streuintensität, welche durch den folgenden Zusammenhang gegeben ist,

$$I(0) = V_{\text{Partikel}}^2 \cdot \overline{\Delta\rho^2} = \Delta n_e^2 \quad (1.61)$$

kann bei globulären Partikel deren Volumen gemäß $V_{\text{Partikel}} = 2\pi^2 \cdot I(0) / Q$ bestimmt werden, wobei Δn_e die Anzahl der Differenzelektronen angibt. Ebenso kann bei bei stäbchenförmigen die Querschnittsfläche und bei plättchenförmigen Molekülen die Dicke angegeben werden.

c) Bestimmung des Molekulargewichtes

Das Molekulargewicht eines Teilchens kann unter den gegebenen Voraussetzungen aus dem Verhältnis der zum Nullwinkel extrapolierten Streuintensität $I(0)$ und der die Probe durchsetzende Primärstrahlintensität $P=I_0 \cdot F$ gewonnen werden [21].

$$M = \frac{I(0)}{I_0 \cdot F} \cdot \frac{a^2}{r_e^2} \cdot \frac{1}{N_A \cdot (z_2 - v'_2 \cdot \rho_1)^2 \cdot d \cdot c} \quad (1.62)$$

M Molekulargewicht [kg.mol⁻¹]

$I(0)$ zum Nullwinkel extrapolierte Streuintensität [dimensionslos]

I_0 mittlere Intensität des einfallenden Strahls [dimensionslos]

F die vom Primärstrahl I_0 im Präparat durchsetzte Fläche [m²]

N_AAvogadro-Konstante (=6,0221367.10²³) [mol⁻¹]

z_2 Mol-Elektronen pro Masse [mol.kg⁻¹]

v'_2 isopotentielles spezifische Teilchenvolumen [m³]

ρ_1 Elektronendichte des Dispergens [m⁻³]

d durchstrahlte Probendicke [m]

c mittlere Konzentration des Präparates [kg.m⁻³]

Die Bestimmung des Molekulargewichts biologischer Präparate ist ein nahezu unübertroffenes Feature der RKWS. Ebenso kann bei langgestreckten Molekülen die Masse pro Längeneinheit und bei plättchenförmigen Partikel die Masse pro Einheitsfläche bestimmt werden [15]. Mit dieser Methode konnten Bestimmungen in einem Bereich von 10⁴ bis 10⁷

Dalton¹⁹ und im extremen Fällen bis 350 Dalton mit einer hohen Genauigkeit durchgeführt werden.

d) Die Paarverteilungsfunktion p(r)

Die durch Gleichung 1.52 bzw. 1.57 gegebene "charakteristische Funktion" der Partikel $\gamma(r)$, auf ihren Maximalwert 1 normiert, gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß man ausgehend von einem Punkt im Teilchen, im Abstand r wieder einen Punkt mit gleicher Differenzelektronendichte findet.

Geht man nun von der Wahrscheinlichkeit zur Anzahl aller Abstände mit gleicher Differenzelektronendichte über, so gelangt man zu der in Gleichung 1.54 definierten *Paarverteilungsfunktion* p(r). Diese gibt die Anzahl²⁰ der Differenzelektronenpaare an, welche im Streuzentrum zwischen r+dr liegen, ohne Rücksicht auf deren Lage zueinander zu nehmen.

Durch die Möglichkeit von negativen Differenzelektronendichten kann auch die p(r)-Funktion an bestimmten Stellen negativ werden.

Der größte Abstand r_{\max} innerhalb des Partikels wird gefunden, wo die Paarverteilungsfunktion null wird $p(r_{\max})=0$ und ist ein Parameter für die Erkennung von Assoziationsprozessen.

Die Paarverteilungsfunktion ermöglicht sowohl für homogene als auch für inhomogene Systeme eine anschaulichere Interpretation, als die bloße Streukurve und stellt für die Bestimmung der Gestalt eines Partikels durch "Trial and Error" eine sehr wertvolle Funktion dar.

e) Spezifische Innere Oberfläche

Im klassischen Fall eines 2-Phasen Systems kann nach dem Porod' schen Gesetz [22] aus dem Verhältnis des Grenzwerts für K und der Invariante Q im Auslauf einer Streukurve die *spezifische innere Oberfläche*²¹ in \AA^2 pro \AA^3 bestimmt werden.

Für die unverschmierte Streukurve mit punktförmigen Primärstrahl gilt für K:

$$I(h) \rightarrow K/h^4 \text{ bzw. } \lim_{h \rightarrow \infty} I(h) \cdot h^4 = K \quad (1.63 \text{ a})$$

Ist der Primärstrahl nicht punktförmig, sondern besitzt eine Längsausdehnung so gilt:

$$\tilde{I}(h) \rightarrow \tilde{K}/h^3 \text{ bzw. } \lim_{h \rightarrow \infty} \tilde{I}(h) \cdot h^3 = \tilde{K} \quad (1.63 \text{ b})$$

¹⁹ Ein Dalton entspricht der Masse eines H-Atoms pro mol, d.h. 1 Dalton = 1,0078 [g.mol⁻¹].

²⁰ Diese Anzahl ist durch $4\pi \cdot \gamma(r) \cdot r^2 \cdot dr = 4\pi \cdot p(r) \cdot dr$ gegeben.

²¹ Die spezifische innere Oberfläche entspricht der Grenzfläche zwischen den Phasen.

f) Persistenzlänge (intersection length)

Voraussetzung für Gültigkeit der Persistenzlänge ist ein System mit zwei klar getrennten Phasen.

Bei verknäulten Fadenmolekülen, oder unregelmäßigen, schwammartigen, nicht homodispersen Zwei-Phasen Systemen stellen die in den Punkten a und c definierten Parameter bestenfalls nur Mittelwerte dar und werden mitunter sogar bedeutungslos.

Werden jedoch aus allen Richtungen Pfeile durch ein derartiges System geschossen, und die Längenanteile einer einzelnen Phase gezählt, so erhält man einen aussagekräftigen Parameter für die Dispersität (Verknäuelungs- bzw. Verteilungsgrad) des vorliegenden Zwei-Phasen Systems [15].

Die Persistenzlänge ist der spezifischen inneren Oberfläche indirekt proportional.

f) Bestimmung der Teilchengestalt

Die Form eines Partikels wird durch eine sogenanntes "*trial and error*" Verfahren bestimmt. Dazu gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Vorgehensweise.

- I. Von einem Modell ausgehend wird die theoretische Streukurve berechnet und mit der tatsächlich gemessenen verglichen. Das Modell wird anschließend so lange modifiziert, bis die beiden Streukurven innerhalb der Fehlergrenzen deckungsgleich sind (Vergleich im reziproken Raum).
- II. Anstatt der theoretischen Streukurve wird die Paarverteilungsfunktion berechnet und das Modell entsprechend verändert bis eine Deckung mit der aus der Messung erhaltenen $p(r)$ -Funktion eintritt (Vergleich im Realraum).

Wird die Gestalt eines Partikels aus seine Streukurve ermittelt, müssen unbedingt die folgenden grundsätzlichen Einschränkungen beachtet werden.

- ◆ Die Strukturbestimmung kann generell nur auf indirektem Weg (Trial and Error) [14: O. Glatter: S 114 ff] erfolgen und es muß daher ein Model für die Gestalt angenommen werden. Aus diesem Model wird dann entweder die Streukurve, oder die Abstandsverteilungsfunktion berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen.
- ◆ Es ist nicht möglich zwischen einem Hohlraum in einem Festkörper und einem Partikel gleicher Gestalt im leeren Raum zu unterscheiden (Babinet Prinzip).
- ◆ Das Problem der Gestaltbestimmung aus nur einer Streukurve wird unlösbar, wenn ein System untersucht wird, bei dem sowohl die Form (Anisometrie), als auch die Größenverteilung der Teilchen variiert (Polydispersität).

1.3.3.2. Regellose Systeme

Auch bei vollkommen regellosen Systemen, wie etwa einem Schwamm, kristalline und amorphe Domänen in Polymeren, oder die Poren und Löcher in einem Glas bzw. Keramik, lassen sich wichtige Parameter aus der Röntgenkleinwinkelstreucurve ableiten, obwohl keine Idealmodelle angegeben werden können.

Ein derartiges System zeigt einen stark abweichenden Verlauf der Streukurve bei grossen Streuwinkeln vom idealen h^{-4} Abfall.

Im Fall von Fraktalen kann die fraktale Dimension D aus der Kleinwinkelstreucurve in einem $\log(I)$ gegen $\log(h)$ Plot ermittelt werden. Der lineare Bereich der Steigung sollte dabei mindestens eins bis zwei Dekaden überstreichen, um eine aussagekräftige Interpretation zu zulassen [15, 17].

1.3.3.3. Dicht gepackte Systeme mit Orientierungen

Nach W.C. Bragg (1912) werden Röntgenstrahlen in einem Kristall an einer Schar von Netzebenen wie an einem Spiegel reflektiert und interferieren, wenn die Phasendifferenz (Gangunterschied) ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

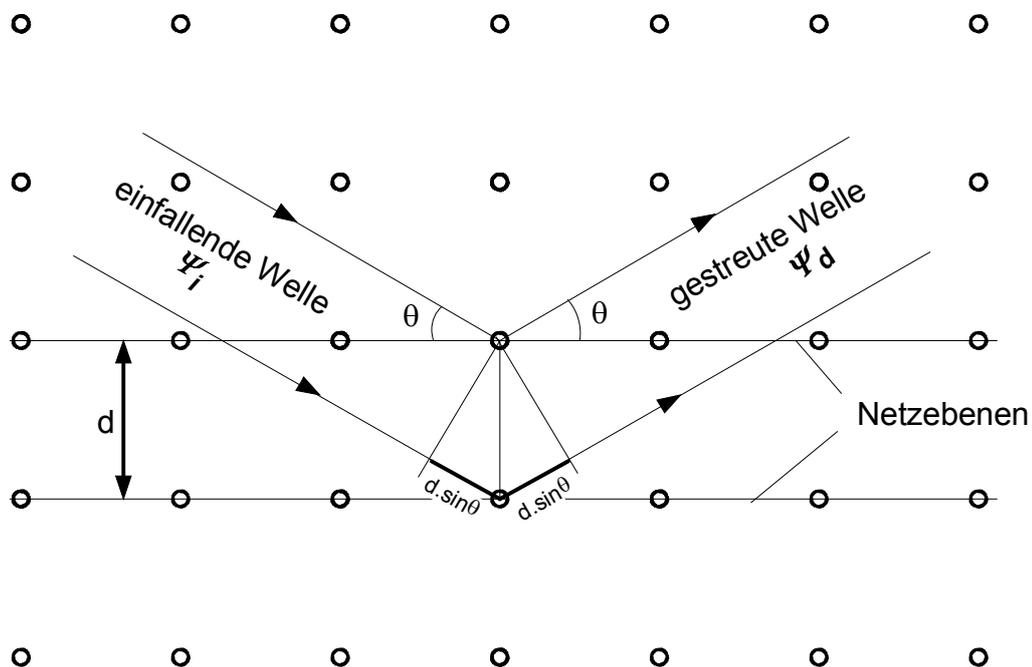


Abb. 1.10: Reflexion an Netzebenen. Der unter dem Winkel θ einfallende Strahl wird an den Ebenen 1 und 2 mit θ wieder reflektiert. Dadurch entsteht ein Gangunterschied von $2d \cdot \sin(\theta)$.

Die Abbildung 1.10 zeigt, daß konstruktive Interferenz zwischen zwei Wellenzügen nur dann eintritt, wenn die Bragg'sche Bedingung in Glg. 1.64 erfüllt ist.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1.64)$$

n Ordnung des entsprechenden Reflexes

λ Wellenlänge der Röntgenstrahlung [nm, meist aber in Å angegeben]

d Netzebenenabstand [nm bzw. Å]

θ Glanzwinkel [rad]; es gilt: $\Theta = 2 \cdot \theta$ (Θ ...Streuwinkel)

Speziell bei Assoziationskolloiden²² ist dieser Zusammenhang für die Bestimmung von etwa Lamellendicke, oder Mizellengröße wichtig. Bei der Messung der Membrandicke muß allerdings berücksichtigt werden, daß der Wiederholungsabstand d auch das an die Phase gebundene Wasser beinhaltet [17].

Aus der Einhüllenden der Streukurve bzw. des Diffraktogramms kann durch Fourier-Rücktransformation die Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ in normaler Richtung zur Membranfläche gewonnen werden.

²² Assoziations- oder Mizellkolloide bilden sich spontan beim Auflösen von Substanzen mit polaren und unpolaren Gruppen im Molekül (grenzflächenaktive Stoffe wie z.B. Seife).