

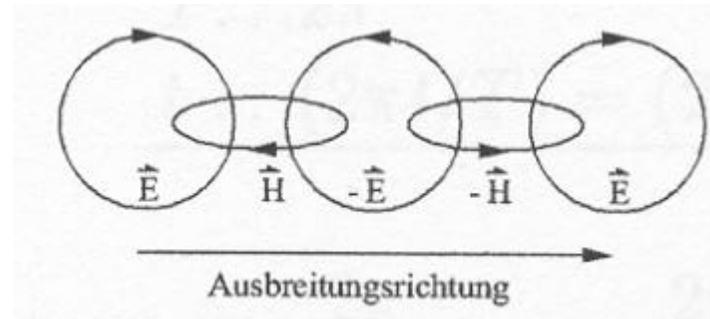
## Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Wird die Strahlung zur **Abbildung atomarer Strukturen** verwendet, so gilt es zwei wesentliche Aspekte zu unterscheiden:

- Die Strahlung zeigt eine **charakteristische Wechselwirkung mit der Materie (Streuprozess)**. Fällt die Strahlung als ebene Welle auf das Objekt, so ist jeder Ort an dem ein Streuprozess stattfindet wiederum ein Zentrum für eine neue Welle (Huygens Prinzip). Es entsteht ein raumerfüllendes Interferenzmuster (Beugungsbild).
- Die **Erfassung es Interferenzmusters**, durch Messungen an möglichst vielen Orten im Raum, ermöglicht die Rekonstruktion des Objektes (=> Phasenproblem). Dieser Teil der Strukturaufklärung ist im Prinzip für alle Strahlungsarten gleich.

### **Ausbreitung der elektromagnetischen Welle**

Die Ausbreitung erfolgt durch Kopplung zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld.



## Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

### Ausbreitung der elektromagnetischen Welle

- Die Ausbreitung erfolgt mit endlicher Geschwindigkeit:  $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$   
Die Übertragung benötigt nämlich Zeit, um das Vakuum zu durchdringen.
- In homogenen isotropen Medien breiten sich die Wellen von der Lichtquelle in alle Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit aus (=> in Kugelwellen). In großer Entfernung von der Quelle sind die Wellen näherungsweise eben.
- In inhomogenen Medien werden Wellen gebeugt, reflektiert und gebrochen. Reflexion und Brechung treten an Grenzflächen auf (Beugung bei Undurchdringlichkeit oder Spalt).
- In anisotropen Medien werden Wellen polarisiert (Doppelbrechung).
- Für **Röntgenlicht** kommt meist nur **Beugung** in Betracht, da der **Brechungsindex jeder Substanz für die typischen Wellenlängen nahe bei 1** ist. Das bedeutet auch, daß es nicht möglich ist auf konventionellem Wege Linsen für die abbildende Optik zu konstruieren.

## Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Ein Teilchenstrahl (Röntgenlicht) wird im wesentlichen durch die folgenden Wechselwirkungen abgeschwächt:

**Absorption:** Die Energie des Strahls wird zur Wärmeproduktion oder zur Tiefenionisation der Atome in der Materie verwendet. Das Nachrücken anderer Elektronen verursacht dann z.B. auch Fluoreszenzstrahlung (siehe Röntgeneratoren).

**Streuung:** Der Strahl wird teilweise in andere Richtungen umgelenkt (gestreut). Die eingestrahlte Intensität wird gesenkt, entsprechend der Größe des **Streuquerschnittes** (Streukraft).

➤ **elastische Streuung** (Rayleigh-Streuung; Thomson Streuung): die Wellenlänge der gestreuten Strahlung ändert sich nicht.

➤ **inelastische Streuung:** die Wellenlänge der gestreuten Strahlung ändert sich. Schwingungsanregung (Raman- und IR-Spektroskopie); Impuls- und Energieübertrag (Compton-Streuung, Paarbildung)

Die Summe beider Effekte, Absorption und Streuung, wird **Extinktion** genannt.

## Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Atome sind schwingungsfähige Systeme. In einem elektromagnetischen Wechselfeld kann die Elektronenhülle deformiert (polarisiert) werden. Die Konsequenz einer solchen Anregung ist eine **induzierte Dipolschwingung**, die ebenfalls eine Welle aussendet. Streuung und Absorption können mathematisch mit dem Ansatz eines **angeregten harmonischen Oszillators** beschrieben werden.

Hierbei betrachtet man nur die Bewegung der Elektronen (Kernmassen sind um den Faktor  $10^3 - 10^5$  größer):

$$\mathbf{F} = e\mathbf{E} = m\mathbf{a} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m}$$

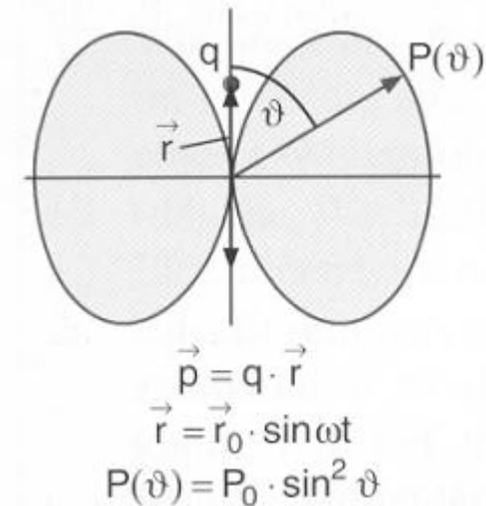
Die Beschleunigung  $\mathbf{a}$  der Ladung  $e$  mit der Masse  $m$  ist für das abgestrahlte Licht verantwortlich. Dementsprechend gering ist daher der Beitrag der Kerne (Born'sche Näherung)

### **Ansatz: gedämpfter harmonischer Oszillator**

$$m\ddot{x} + f\dot{x} + k_f x = F_0 e^{i\omega t}$$

$m$ : Molekülmasse     $f$ : Reibung  
 $x$ : Auslenkung     $k_f$ : Federkonstante  
 $e$ : Ladung     $\omega$ : Kreisfrequenz

### **Abstrahlung eines oszillierenden Dipols**



## Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

### gedämpfter harmonischer Oszillator

Die Eigenfrequenz des Oszillators ist bei kleiner Dämpfung  $f$  näherungsweise:

$$\omega^* = \sqrt{\frac{k_f}{m} - \left(\frac{f}{2m}\right)^2} \approx \sqrt{\frac{k_f}{m}} = \omega_0$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist dann:

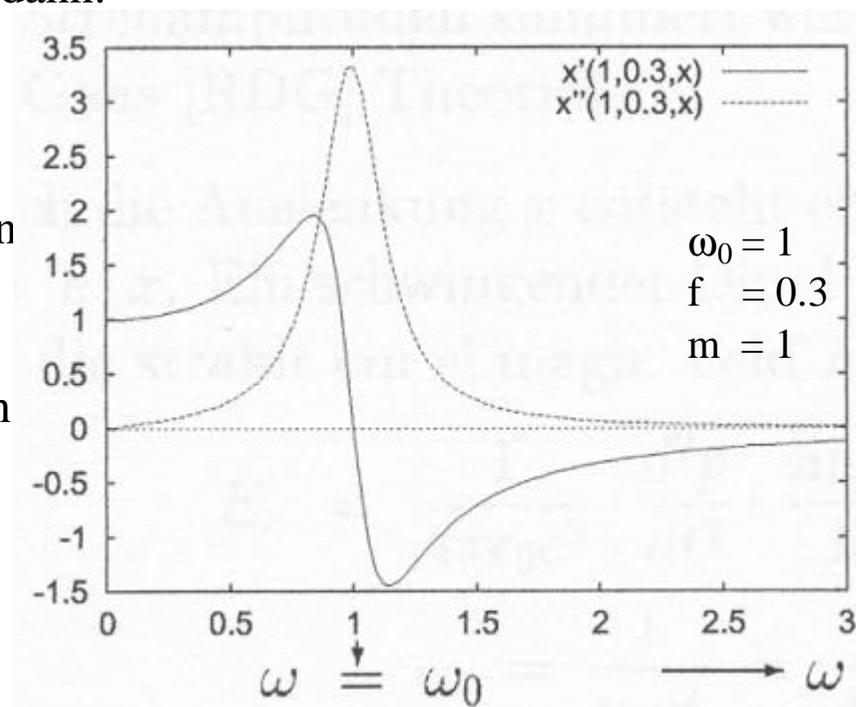
$$x(t) = x' \cos(\omega t) + x'' \sin(\omega t) = x_c e^{i\omega t}$$

$$x' = F_0 \frac{m(\omega_0^2 - \omega^2)}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2} \Rightarrow \text{Dispersion}$$

$$x'' = F_0 \frac{f\omega}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2} \Rightarrow \text{Absorption}$$

In komplexer Schreibweise:

$$x_c = F_0 \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + if\omega} = x' - ix''$$



## Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Man kann jetzt drei Fälle unterscheiden:

$$\omega \ll \omega_0 : x(t) = x' \cos(\omega t) + 0 \sin(\omega t)$$

Der Oszillator folgt der Bewegung der Welle (in Phase,  $\phi = 0$ ). Die Welle wird von den Elektronen stark gebremst (Brechungsindex  $n = c/v > 1$ ) => **Rayleigh-Limit**; Bereich der Lichtstreuung

$$\omega \approx \omega_0 : x(t) = 0 \cos(\omega t) + x'' \sin(\omega t)$$

Der Oszillator schwingt mit großer Amplitude, aber nicht in Phase ( $\phi = \pi/2$ ;  $x' = 0$ : keine Streuung). Es kommt zu einem effektiven Energieaustausch (Resonanzkatastrophe). Die einfallende Welle verliert Energie an den Oszillator (Absorption) => **Lorentz-Limit**; Bereich der Absorptionsspektroskopie (UV,IR)

$$\omega \gg \omega_0 : x(t) = -x' \cos(\omega t) + 0 \sin(\omega t)$$

Der Oszillator kann der schnellern Bewegung der anregenden Welle nur schwach und in Gegenphase folgen (in Phase,  $\phi = \pi$ ;  $x' < 0$ ). Kein Energieaustausch (Absorption = 0) und ein zu vernachlässigender Brechungsindex ( $n \gg 1$ ). => **Thomson-Limit**; Bereich der Röntgenstreuung

## Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Dementsprechend gibt es zwei Bereiche der Streuung:

**Lichtstreuung:** ( $\omega \ll \omega_0$ ) große Auslenkung, große Polarisierbarkeit (Brechungsindex); die Streuamplituden können nicht einfach summiert werden => komplizierte Streutheorie

**Röntgenstreuung:** ( $\omega \gg \omega_0$ ) kleine Auslenkung, Brechungsindex = 1, Streuamplituden können summiert werden => einfache Streutheorie (Rayleigh-Debye-Gans Theorie)

### Dipolstrahlung

Das elektromagnetische Feld des Dipols ist gegeben durch: 
$$E_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{d^2 p}{dt^2} \frac{\sin \mathbf{j}}{R}$$

mit  $p = e \cdot x$   $F_0 = e \cdot E_0$   $x = x_c e^{i\omega t}$   $x_c = e \cdot E_0 \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega}$

erhalten wir 
$$E_s = E_0 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\sin \mathbf{j}}{R} \frac{-\omega^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} e^{i\omega t}$$

Abseits der Resonanz oder bei schwacher Dämpfung gilt  $f\gamma \ll m|\omega_0^2 - \omega^2|$

## Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

### Dipolstrahlung

Daher gilt für die Dipolstrahlung im sogenannten Streulimit:

$$E_s = E_0 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{\sin \mathbf{j}}{R} \frac{-\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} e^{i\omega t}$$

Für die Intensität gilt:  $I_s = E_s E_s^* = E_0^2 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \mathbf{j}}{R^2} \left( \frac{1}{1 - \left( \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2} \right)^2$

Für **Röntgenlicht** ( $\omega \gg \omega_0$ ) gilt:

$$I_s = E_s E_s^* = E_0^2 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \mathbf{j}}{R^2}$$

- Streuintensität ist unabhängig von der Wellenlänge.
- keine Röntgenlinsen !

Für **sichtbares Licht** ( $\omega \ll \omega_0$ ) gilt:

$$I_s = E_s E_s^* = E_0^2 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \mathbf{j}}{R^2} \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^4 \Rightarrow \text{Streuintensität ist größer für blaues als für rotes Licht (blauer Himmel, Abendrot, etc.)}$$

# Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

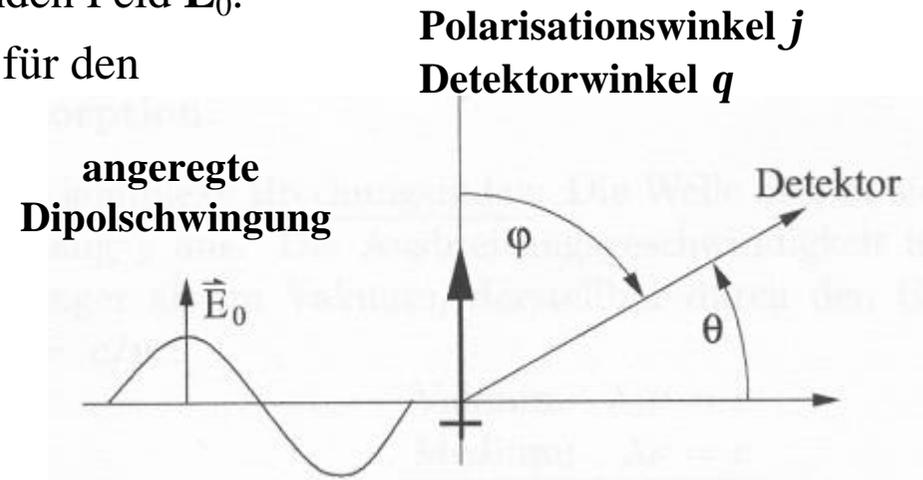
## Dipolstrahlung

Der Dipol schwingt immer parallel zum anregenden Feld  $\vec{E}_0$ .

Relativ zur Ausbreitungsrichtung der Welle gilt für den

## Polarisationsterm

$$\sin^2 j = \begin{cases} 1 & \text{vertikal polarisiert} \\ \cos^2 q & \text{horizontal polarisiert} \\ \frac{(1 + \cos^2 q)}{2} & \text{unpolarisiert} \end{cases}$$



## Streuquerschnitt

Die Streuintensität wird in absoluten Einheiten des Streuquerschnitts  $\sigma$  angegeben:

$$\sigma = \frac{\text{gestreute Energie}}{\text{eingestrahelte Energie pro Fläche}} \quad [\text{m}^2]$$

Die Amplitude der Welle (Wurzel der Intensität) ist daher eine sogenannte **Streulänge**  $b_j$ .

Für das Elektron gilt:

$$b_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = 2.81794 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

## Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

### Streulänge

Die Streulänge eines Elementes oder eines Moleküls in der streuenden Materie erhält man durch das aufsummieren der Streulängen einzelner Elektronen. Dividiert man diese Größe durch das Volumen  $V$  so erhält man die **Streulängendichte**

$$\mathbf{r} = \frac{\sum_j b_j}{V} \quad [m^{-2}]$$

Diese Größe bestimmt bei einem Streuprozess (mit Photonen, Elektronen oder Neutronen) den **Kontrast** der Abbildung. Die Streukraft ist bei der Röntgenstreuung **proportional zur Ordnungszahl des Elements**.

**Kleinwinkelstreuung** mit Molekülen in Lösung: Bestimmung von Form und Größe molekularer Strukturen, die in Lösung ohne Ordnung zueinander vorliegen (Brown'sche Bewegung).

- Diese Technik ist analog zur Lichtstreuung mit Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts.
- Differenz in der Streulängendichte zwischen den Partikeln und dem Lösungsmittel.
- Differenzen in der Streulänge sind z.B. für Neutronen – und Röntgenstreuung sehr unterschiedlich.
- Bestimmung des Molekulargewichts aus der absoluten Streuintensität

# Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

## Absorption

Die einen Körper durchdringende Strahlung wird proportional zur Dicke  $d$  des Körpers geschwächt (Lambert-Beer'sches Gesetz)

$$I(d) = I_0 e^{-ml}$$

Ausgangsintensität:  $I_0$ :

Extinktionskoeffizient [ $m^{-1}$ ]:  $\mu$

$$m = m_s + a$$

Streukoeffizient:  $\mu_s$

Absorptionskoeffizient:  $\alpha = n \cdot \sigma_a$

Absorptionsquerschnitt:  $\sigma_a$

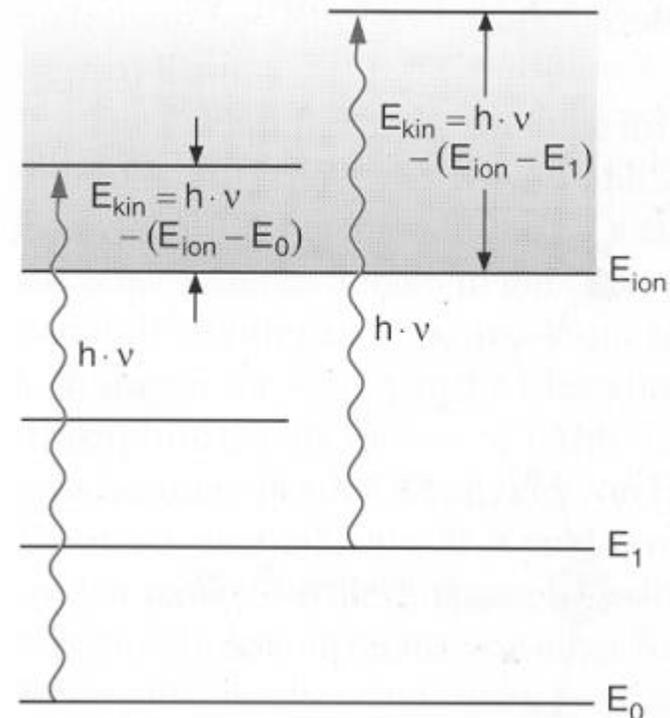
In der Röntgenstreuung setzt sich der **Extinktionskoeffizient** aus den folgenden Beiträgen zusammen:

## Photoeffekt

Hier wird ein Röntgenquant  $h \cdot \nu$  von einem Atom absorbiert und dabei ein Elektron aus einer tieferen Schale ionisiert.

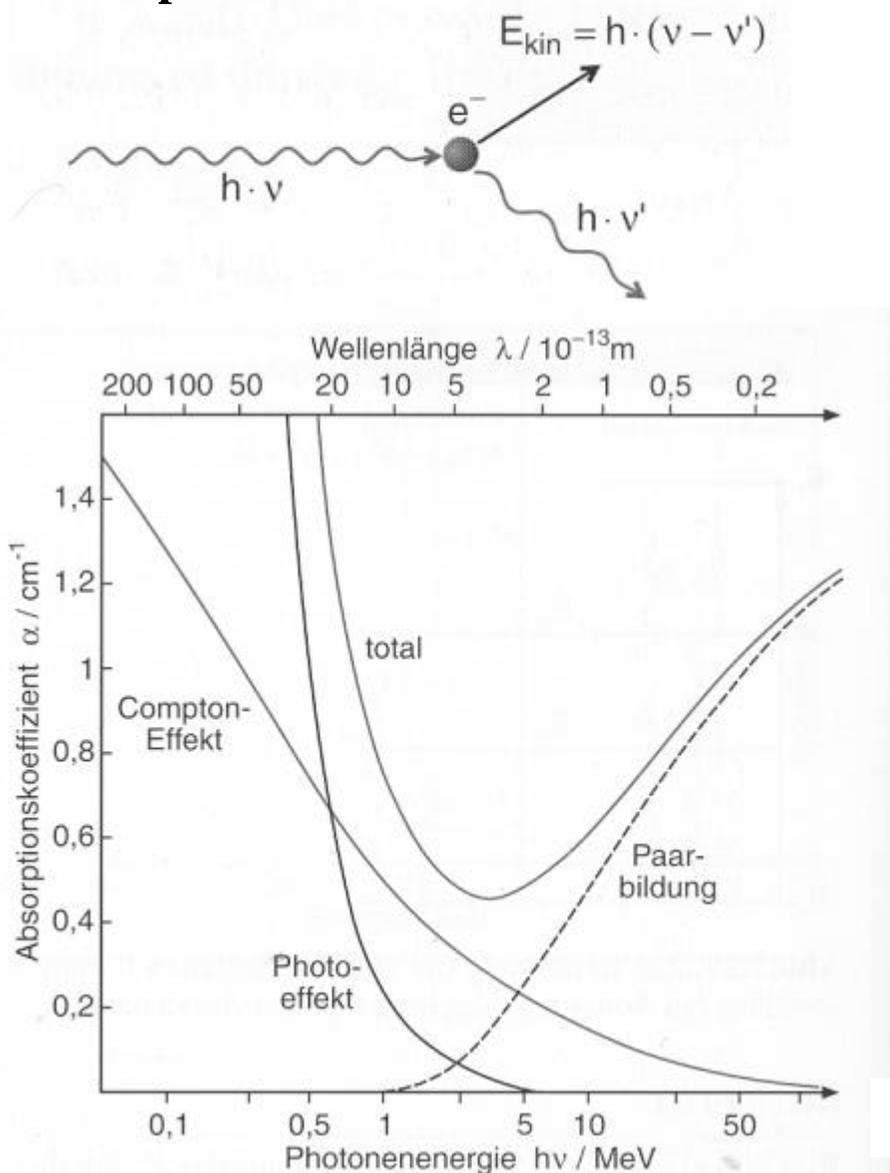
**Energiebilanz  
beim Photoeffekt**

Kristallographie I



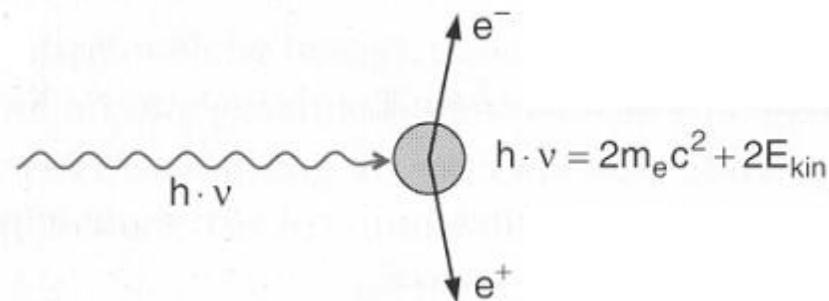
# Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

## Compton-Effekt



## Paarbildung

für Energien  $h\nu > 2m_e c^2 = 1.02 \text{ MeV}$



Massenabsorptionskoeffizient:

$$\kappa = \alpha / \rho \text{ [m}^2/\text{kg]}$$

Massenabsorptionskoeffizienten  $\kappa / (\text{m}^2 / \text{kg})$  verschiedener Absorberstoffe für Röntgenstrahlen ( $h \cdot \nu / \text{eV}$ ,  $\lambda / \text{pm}$ )

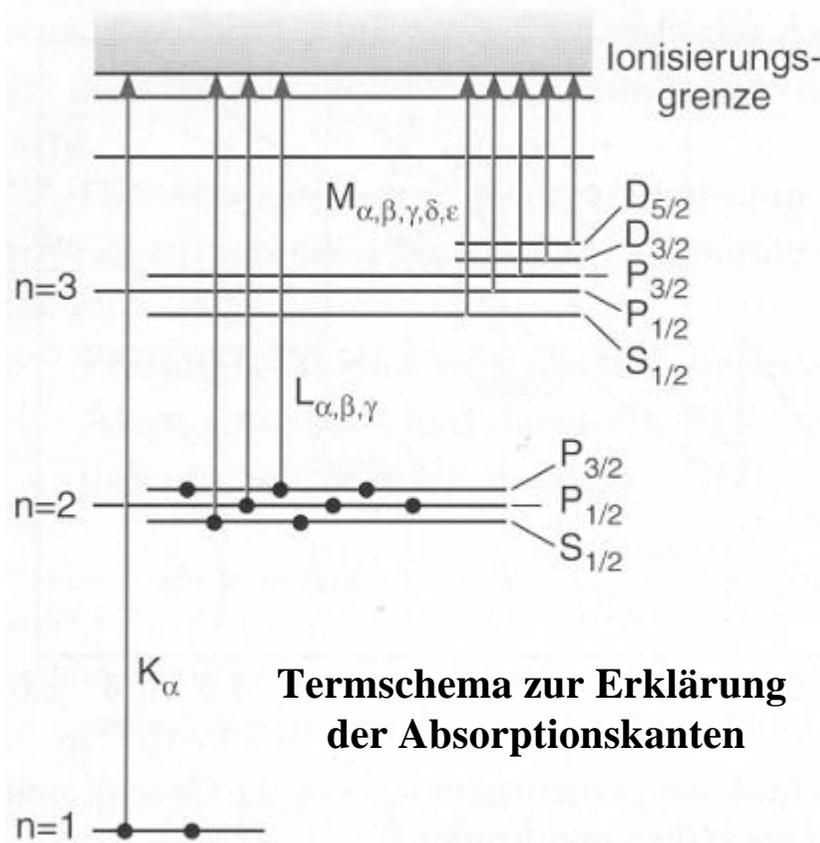
$h \cdot \nu$	$\lambda$	Luft	H <sub>2</sub> O	Al	Cu	W	Pb
5	246	2	2,0	25	24	70	100
10	123	0,5	0,52	2,6	22,4	9,53	13,7
50	25	0,02	0,92	0,04	0,26	0,6	0,8
100	12	0,015	0,017	0,02	0,05	0,4	0,6

# Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

## Absorptionskanten

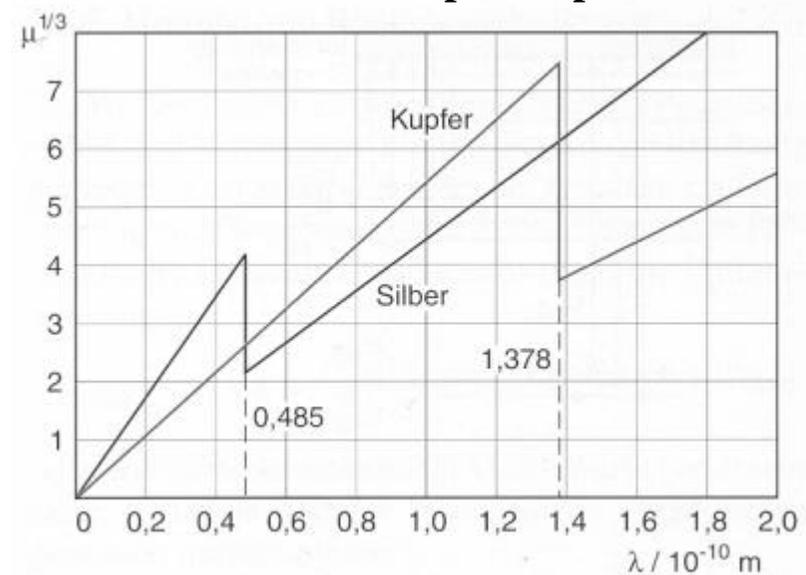
Der Absorptionsquerschnitt hängt stark von der Photonenenergie ab. Zunächst nimmt der Absorptionsquerschnitt mit zunehmender Energie ab ( $\sigma_a \propto \lambda^3$ ). Dann folgen Prozesse wie:

- Anhebung des Elektrons in das nächste unbesetzte Orbital
- Ionisation ins Kontinuum



**Termenschema zur Erklärung  
der Absorptionskanten**

## Kantenabsorptionsspektren

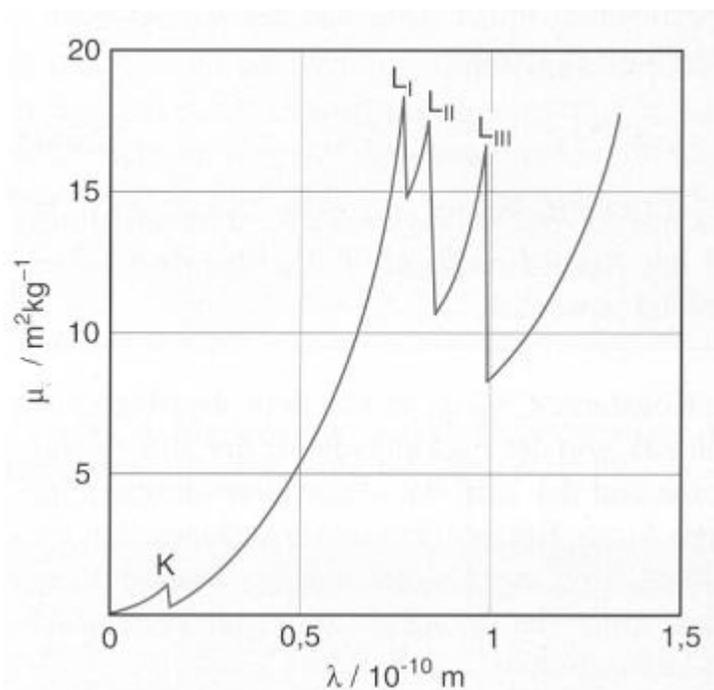


# Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

## Absorptionskanten

Wenn man die Struktur der K-, L-, M-, ... Kanten genauer auflöst, sieht man eine Feinstruktur. Diese wird durch Energieaufspaltung bezüglich des Drehimpulses im Coulombpotential hervorgerufen.

### Feinstruktur der L-Kante im Röntgenabsorptionsspektrum von Blei



## Röntgenfluoreszenz

Wird durch Absorption eines Röntgenquants ein Elektron aus einer inneren Schale in ein höheres unbesetztes Energieniveau gehoben, so kann irgend ein anders Elektron des Atoms mit einer Energie  $E_i > E_k$  in den nun freien Zustand  $E_k$  zurückfallen.

**Fluoreszenzphoton:**  $h \cdot \nu_{ik} = E_i - E_k$

=> Charakteristisches Röntgenspektrum eines Elementes (=> Röntgenanode)

## Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

### **Brechungsindex und Reflexion**

Der Brechungsindex gibt das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeiten der elektromagnetischen Welle für ein Medium  $v$  und für das Vakuum  $c$  an, mit  $n = c/v$ . Der Brechungsindex  $n_v$  im Vakuum ist per Definition  $1$ . Für Röntgenstrahlung unterscheidet sich der Brechungsindex nur unwesentlich von  $1$ . Allerdings ist  $n < 1$ . In einer allgemeinen Form gilt:

$$n = 1 - d$$

Die Materialkonstante  $\delta$  ist in der Größenordnung von  $10^{-5}$  (Festkörper) bis  $10^{-8}$  (Luft). Ein solcher Brechungsindex mit  $n < 1$  (aber nahe bei  $1$ ) hat in der Optik mit Röntgenstrahlung folgende Konsequenzen:

- Da  $n_v \approx n$  ist gibt es **kein Material das eine ausreichende Brechkraft für Linsen** aufweist.
- Aus  $n_v \approx n$  folgt weiterhin, daß der Grenzwinkel  $\alpha_G = \sin^{-1}(n/n_v)$  für Totalreflexion i.A. sehr groß ist. Das hat zur Folge, daß bei Röntgenstrahlung hauptsächlich **mit Reflexion eine Strahlfokussierung** erfolgt.

## Quellen für Röntgenstrahlung

Die für eine Strukturaufklärung benötigte Strahlung sollte nach Möglichkeit die folgenden Eigenschaften haben:

- hohe Strahlintensität
- schmale Wellenlängenverteilung; möglichst monochromatisch (Ausnahme: Laue-Diffraktion mit polychromatischer Strahlung)
- geringe Strahldivergenz (möglichst parallele Strahlen)

In der Praxis werden im wesentlichen drei Röntgenquellen genutzt:

**Röntgenröhre:** Elektronen werden zwischen Kathode und Anode in einem Vakuum beschleunigt. Typische Betriebswerte: 40 kV, 40 mA, 1.6 KW Leistung; Preis: ca. 5000 €  
Lebensdauer: einige Jahre

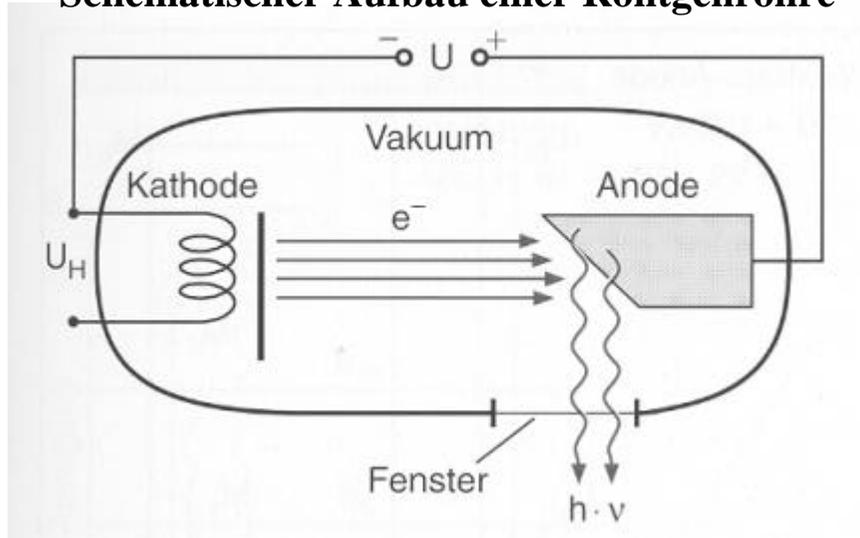
**Drehanode (rotierende Anode):** wie Röntgenröhre nur mit wassergekühltem Rad als Anode  
=> effektives Abführen der Wärme => größere Leistung: 20 kW: Preis: ca. 120000 €  
Lebensdauer: einige Jahre

**Synchrotron:** Beschleunigerring für geladene Teilchen erzeugt Bremsstrahlung; Großgerät, Messungen über Projektanträge

# Quellen für Röntgenstrahlung

## Strahlung aus einer Röntgenröhre

### Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre

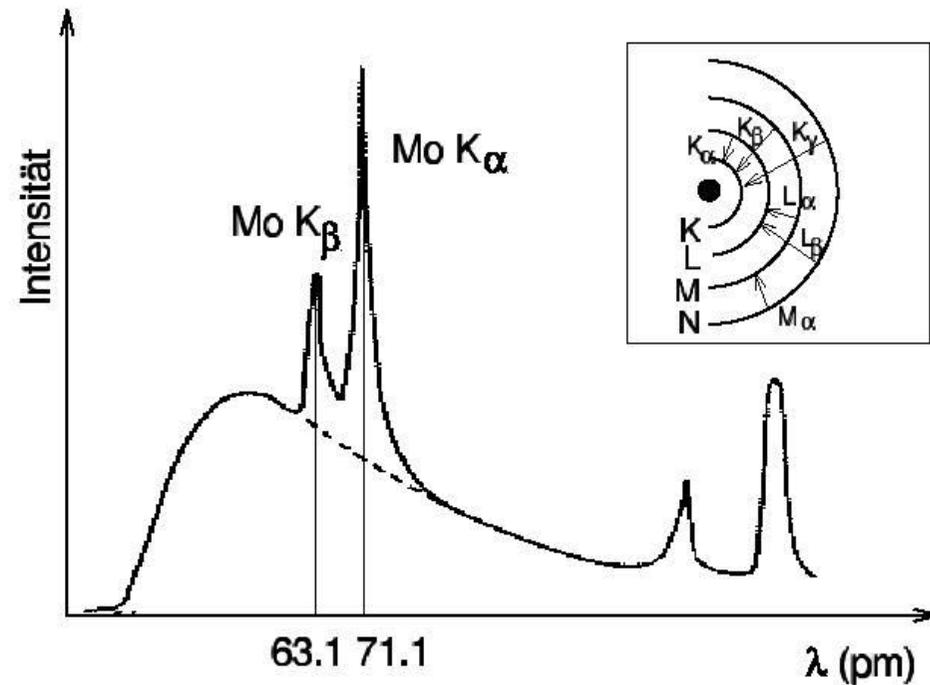


### Prinzip der Röntgenröhre

Aus der geheizten Kathode treten Elektronen aus, die durch eine Spannung auf eine Anode beschleunigt werden. Ein Teil der Energie  $e \cdot U$  wird in Röntgenstrahlung umgewandelt

- Bremsstrahlung
- Charakteristische Röntgenstrahlung; abhängig von Anodenmaterial; z.B. Kupfer, Wolfram, Molybden; Frequenz:  $\nu_k \propto (Z-1)^2$

### Charakteristisches Spektrum von Molybden



$$h\nu \leq h\nu_G = e \cdot U \quad \rightarrow \quad I \geq I_G = \frac{h \cdot c}{e \cdot U}$$

$$\text{Grenzwellenlänge: } I_G = 1234,5 \cdot U \quad \left[ \frac{\text{V}}{\text{nm}} \right]$$

$$\text{Beispiel: } U = 10 \text{ kV} \Rightarrow \lambda_G = 1,2 \text{ \AA}$$