

Theorie der Röntgenbeugung

Die *Röntgenstreuung* befaßt sich mit der winkelabhängigen Verteilung von gestreutem Röntgenlicht an einem Körper. Sind die untersuchten Proben auf atomarer Skala geordnete, kristalline Feststoffe, so ist dies ein Spezialfall, die sogenannte *Röntgenbeugung*. Bei ungeordneten Systemen (Flüssigkeiten, amorphe Schmelzen etc.) tauchen keine ausgeprägten Interferenzerscheinungen auf, so daß man sie auch als "röntgenamorph" bezeichnet – sie streuen das Röntgenlicht nur diffus. Der gesamte Streuprozess basiert auf der Wechselwirkung der elektromagnetischen Röntgenwelle mit den Elektronen des bestrahlten Körpers.

Der *Streuprozess* gliedert sich in:

- Elementarer Streuprozess (ein Röntgenquant wird an einem Elektron gestreut)
- Phasengerechte Summation über alle Elektronen im Atom
- Phasengerechte Summation über alle Atome in der Probe

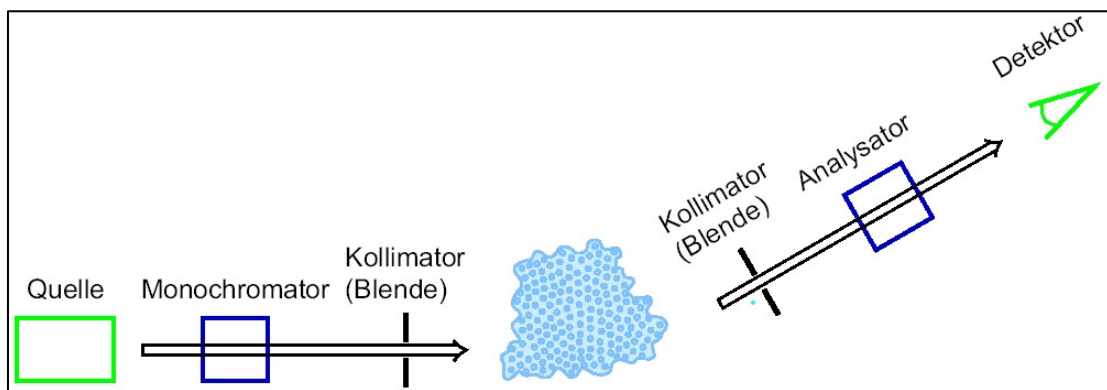


Abb.1: Das Streuexperiment

Streuung am einzelnen Elektron:

Das Elektron wird durch Primärwelle (elektrisches Wechselfeld, Frequenz $\sim 10^{18}$ Hz) in erzwungene Schwingungen versetzt. Es strahlt dann seinerseits eine Elementarkugelwelle ab mit der Intensität:

$$I_{el} = I_0 \frac{1}{r^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (Gl.1)$$

(I_0 = Primärstrahlintensität, r = Abstand)

Sind Elektronen in Nachbarschaft zueinander, so kommt es zu Interferenzerscheinungen in Abhängigkeit zum Winkel zwischen Strahlachse und Beobachtungspunkt.

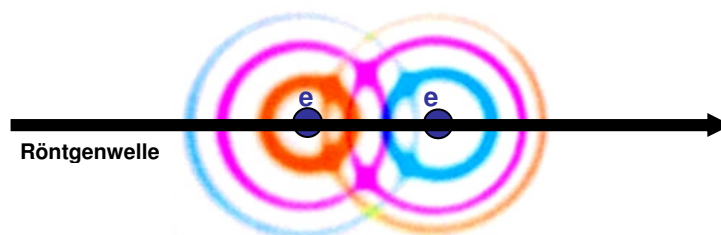


Abb.2: Erzwungene Schwingungen der Elektronen führen zu Interferenzerscheinungen

Streuung am Atom:

Will man die Streuwelle aus einem Atom durch Addition der Elektronen-Teilwellen gewinnen, so muß das gesamte Atomvolumen in (differenzielle) Volumenelemente aufgeteilt werden. Jedem Volumenelement wird auf Grundlage der besetzten Orbitale eine Elektronendichte zugeordnet. Durch Integration dieser örtlich definierten Volumenelemente mit ihren Phasendifferenzen gelangt man zum **Atomformfaktor f** .

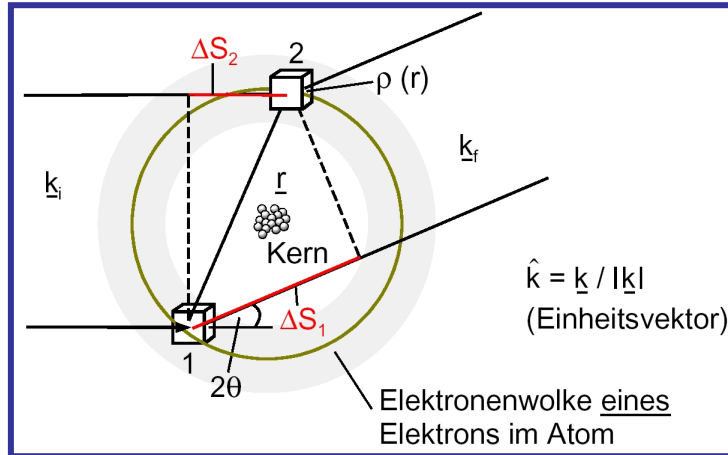


Abb.3: Integration der Volumenelemente der Elektronenwolke für alle Elektronen unter Berücksichtigung ihrer Phasendifferenzen ΔS_i . k ist der Wellenvektor

Hieraus ergibt sich für die gesamte Streuwelle der sogenannte Atomformfaktor f , der also das Streuvermögen eines Atom für einen bestimmten Streuwinkel bei einer bestimmten Wellenlänge beschreibt. Er ist direkt proportional zur Anzahl der Elektronen im Atom (oder besser: zur Kernladungszahl, da vor allem die kernnahen Elektronen für die Röntgenstreuung verantwortlich sind).

Gesamte Streuwelle

$$A = r_e \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Dabei ist

$$f(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

der "atomare Formfaktor"
(Fouriertransformierte der Elektronenwolke)

Beachte:

$$f(\mathbf{q} = 0) = \sum_{n=1}^Z f_e^{(n)}(\mathbf{q}=0) = \sum_{n=1}^Z 1 = Z \text{ (Ladungszahl)}$$

Dieser für jedes Element tabellierte Wert ist von der Elektronenanzahl und vom Streuvektor (also vom Streuwinkel) abhängig. Je stärker hierbei die Elektronen delokalisiert sind, desto stärker fällt $f(\theta)$ mit θ ab, d.h. die Valenzelektronen tragen zur Streuamplitude weniger bei als Rumpfelektronen

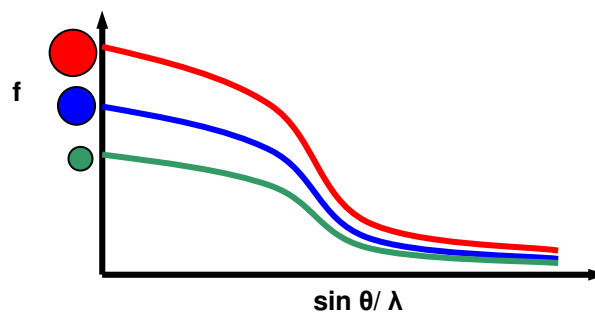


Abb.4: Atomformfaktoren für verschiedene Atomsorten

Streuung an der Basis:

Die Streuwelle von einer Basis heißt **Strukturfaktor F** (φ = Phasenverschiebung). Er kommt durch die phasengerechte Aufsummation aller Atomformfaktoren pro Basis zustande.

$$F = \sum_i f_i \cos \varphi_i \tag{Gl.2}$$

Die Basis ist die kleinste Gruppe von Atomen, aus der sich die Struktur durch Translation aufbauen lässt (siehe Skript "Kristallographie").

Beugung am Gitter:

Ersetzt man jede Basis an einem beliebigen (aber konstanten) Bezugspunkt durch einen Gitterpunkt, erhält man das zu dieser Struktur gehörige Gitter. Man kann die Welle von einer Basis durch eine Welle der Stärke F ersetzen, welche von einem dazugehörigen Gitterpunkt ausgeht. Diese von jedem Gitterpunkt ausgehenden Wellen können miteinander interferieren, und zwar entsprechend ihrer Anordnung und Abstände zueinander.

Die Verbindung zweier beliebiger Gitterpunkte ist ein Gittervektor und definiert eine (im Prinzip unendlich lange) Gitterlinie. Die beiden Teilwellen von benachbarten Gitterpunkten schwingen in Phase, wenn (nach Abschn.2) die *Phasendifferenz* 2π bzw. die *Wegdifferenz* $n\lambda$ beträgt (n = ganze Zahl):

$$s = t(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) = n\lambda \tag{Gl.3}$$

Ist genau diese Bedingung nicht erfüllt, löschen die Teilwellen von allen Gitterpunkten einander aus. Dies gilt für die betrachtete Gitterlinie und alle parallelen – also für den ganzen Kristall! Da die beiden Ausgangs-Gitterpunkte beliebig waren, gilt die angestellte Überlegung für alle Gitterpunkte:

Die Teilwellen von allen Gitterpunkten müssen in Phase sein, damit ein Sekundärstrahl zustande kommt

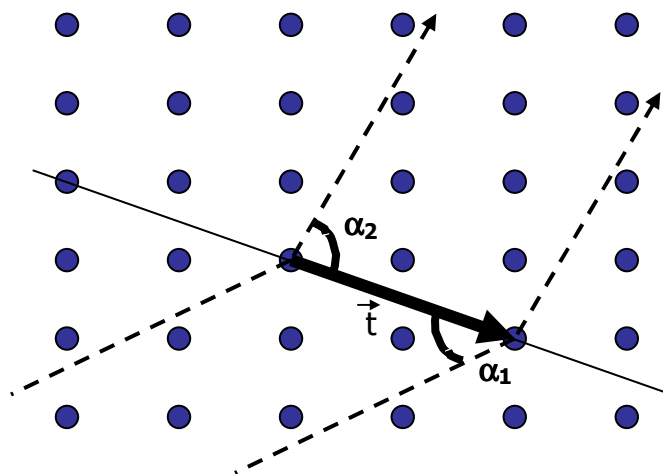


Abb.4: Streuung an zwei benachbarten Gitterpunkten einer Gitterlinie

Diese sehr einschränkende Bedingung wird formuliert durch die **Laue – Gleichungen**:

Konstruktive Interferenz muss herrschen für je zwei benachbarte Teilwellen von Gitterpunkten

entlang der a-Achse	$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) = H\lambda$	
entlang der b-Achse	$b(\cos \beta_1 - \cos \beta_2) = K\lambda$	(Gl.4)
entlang der c-Achse	$c(\cos \gamma_1 - \cos \gamma_2) = L\lambda$	

Die 6 Winkel sind – analog Abschnitt 2 – die Winkel, die der Primärstrahl (Indices 1) und der Sekundärstrahl (Indices 2) mit den drei Achsenrichtungen a,b und c bilden.

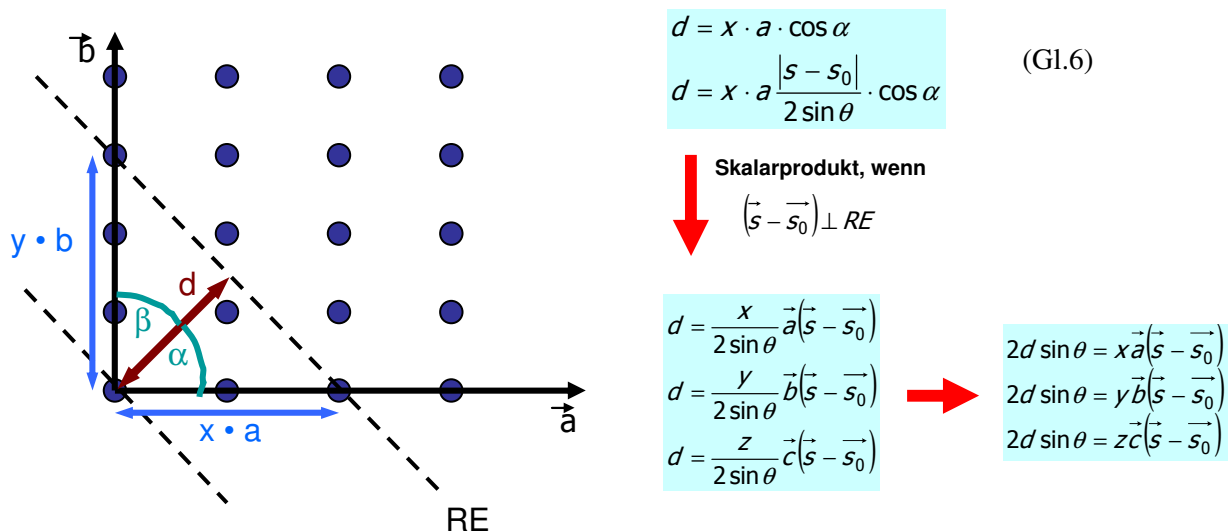
Die geometrische Bedeutung der Laue-Gleichungen ist schwierig zu veranschaulichen. Deshalb hat *Bragg* eine geometrische leichter nachvollziehbare Darstellung der Laue-Strahlengänge erfunden:



Abb.5: Formale Reflexion an einer im Kristall gedachten Ebene (Reflexionsebene, RE)

Besonderheit einer RE: Teilwellen von Streuern, die auf derselben RE liegen, haben keine Phasendifferenz zueinander (ausprobieren!). Es folgt: Alle Teilwellen von Punkten einer RE haben zu einer beliebigen, woanders entstandenen Teilwelle die gleiche Phasendifferenz.

Beschreibung der formalen RE durch Miller-Indices:



Beschreibung der formalen RE durch Miller-Indices (Fortsetzung):

Phasendifferenz aus
Laue-Gleichungen:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_a &= H \cdot 2\pi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \\ \Delta\varphi_b &= K \cdot 2\pi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \\ \Delta\varphi_c &= L \cdot 2\pi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} H \cdot \lambda &= \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \\ K \cdot \lambda &= \vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \\ L \cdot \lambda &= \vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} 2d \sin \theta &= x \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \\ 2d \sin \theta &= y \vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \\ 2d \sin \theta &= z \vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} 2d \frac{\sin \theta}{\lambda} &= x \cdot H \\ 2d \frac{\sin \theta}{\lambda} &= y \cdot K \\ 2d \frac{\sin \theta}{\lambda} &= z \cdot L \end{aligned}$$

In diese nun so gewonnene Gleichung werden nun die Millerschen Indices eingesetzt:

(Gl.7)

Miller-Indices

$$\begin{aligned} h:k:l &= \frac{1}{x} : \frac{1}{y} : \frac{1}{z} \\ x &= \frac{1}{h}; y = \frac{1}{k}; z = \frac{1}{l} \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} 2d \frac{\sin \theta}{\lambda} &= \frac{H}{h} = n \\ 2d \frac{\sin \theta}{\lambda} &= \frac{K}{k} = n \\ 2d \frac{\sin \theta}{\lambda} &= \frac{L}{l} = n \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \boxed{2d \sin \theta = n \cdot \lambda}$$

(Koordinaten für die nächste RE zur Nullebene)

Bragg'sches Gesetz:

Das Bragg'sche Gesetz ist eine vereinfachte Darstellung der Laue-Bedingungen. Hierbei wird eine Reflexion, also Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel, der Röntgenstrahlen an einer Netzebene vorausgesetzt. In der Abbildung unten sind die Verhältnisse geometrisch dargestellt. Der zweite Strahl durchläuft eine extra Weglänge AB+BC (wenn die Strahlen parallel sind) bevor er an dem Beobachtungspunkt ankommt. Wenn diese Länge ein Vielfaches (n) der Wellenlänge ist, kommt es zu konstruktiver Interferenz, also einem Signal in Beobachtungsrichtung. Ändert sich der Abstand (d) oder der Winkel (θ), dann ändert sich dieser Weg und kein Reflex ist für diese Netzebenenchar beobachtbar.

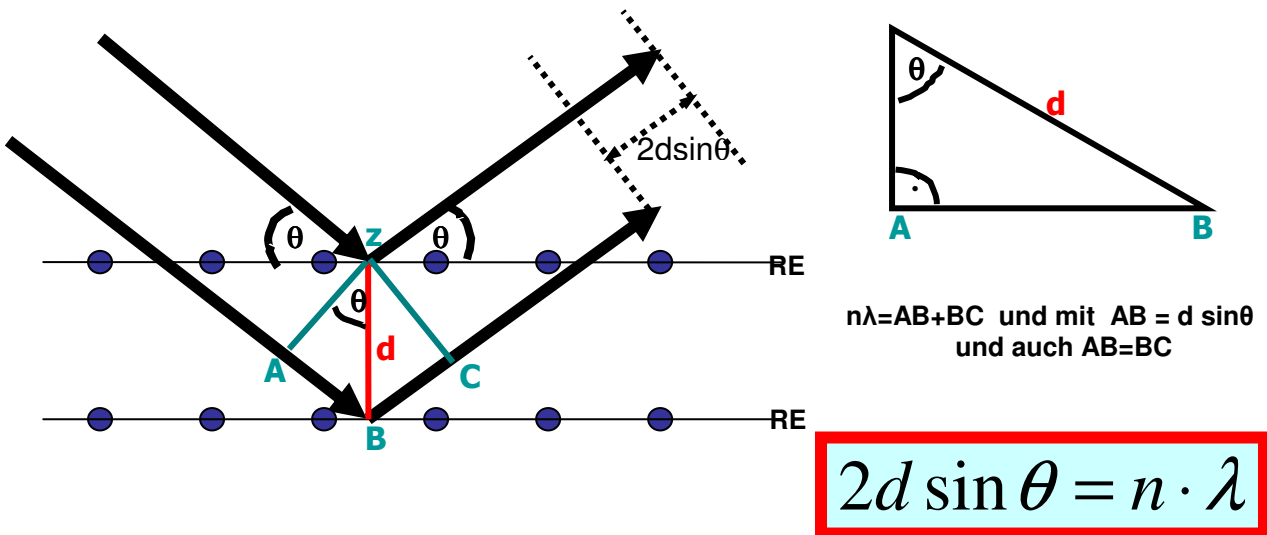


Abb.6: Geometrische Darstellung des Bragg'schen Gesetzes

Ist nun die Bragg'sche-Gleichung für einen Strahlengang erfüllt, bedeutet dies, dass alle Teilwellen von den Gitterpunkten in Phase schwingen. Haben wir G Gitterpunkte (also auch G Basen), von denen jeweils eine Welle der Stärke F_{hkl} (Strukturfaktor) ausgeht, dann besitzt die Gesamtwellen vom Kristall die Amplitude

$$A_{Kr} = G \cdot F_{hkl} \quad (Gl.8)$$

und eine Intensität, die dem Amplitudenquadrat proportional ist. Die Information über das Gitter steckt also in den Messwinkeln, diejenige über die Basis in den Messintensitäten!