

Zur anomalen Absorption bei der Röntgen-Strahl-Beugung an Realkristallen

G. E. R. Schulze und D. Stephan

Sektion Physik der Technischen Universität Dresden, DDR

(Z. Naturforsch. **28a**, 647–653 [1973]; eingegangen am 14. Februar 1973)

Herrn Prof. Dr. G. Borrman zum 65. Geburtstag gewidmet

On the anomalous absorption with X-ray diffraction in imperfect crystals

Even imperfect thick crystals show consequences of Borrman effect: 1. A light-dark structure of the tails of transmission-rocking curves can be detected. 2. The integrated intensities change. A theoretical description of these phenomena is given. Experimental results and the information content especially of the tails of transmission curves are discussed in some detail.

1. Allgemeines

Die als Borrman-Effekt bekannte Erscheinung der anomalen Absorption von interferierender Strahlung in dicken Idealkristallen deutet sich schon bei relativ schlechten Realkristallen an. Sie zeigt sich bei ausreichend dicken Kristallen einmal in einer markanten Helldunkel-Struktur der Auslaufbereiche von Transmissions-Rocking-Kurven und zum anderen in einer Verkleinerung der Extinktion. Beide Erscheinungen werden schon in G. Borrmanns Arbeit „Über Extinktionsdiagramme von Quarz“¹ beschrieben. Relativ leicht nachweisen und auch quantitativ erfassen², lassen sie sich im „Rocking-Experiment“ (s. Abb. 1). Dreht man die Kristallplatte K in dem möglichst parallelen und monochromatisierten Primärstrahl durch die Reflexionsstellung beim Bragg-Winkel Θ_B , kann man folgende Meßgrößen gewinnen:

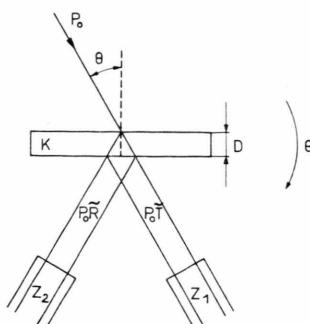


Abb. 1. Rocking-Experiment (symmetrischer Laue-Fall; Z_1, Z_2 – feststehende Proportionalzählrohre).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. E. R. Schulze, Sektion Physik, Technische Universität Dresden, DDR-8027 Dresden, Münchner Platz 3.

* Bezeichnungen im allgemeinen nach v. Laue³.

a) Die Rocking-Kurven $P_0 \tilde{R}(\Theta_B - \Theta)$ und $P_0 \tilde{T}(\Theta_B - \Theta)$, die aus der Reflexionskurve $R = \gamma_h |D_h^{(d)}|^2 / \gamma_0 |D_0^{(a)}|^2$ bzw. $R = |\gamma_h| |D_h^{(a)}|^2 / \gamma_0 |D_0^{(a)}|^2$ und der Transmissionskurve $T = |D_0^{(d)}|^2 / |D_0^{(a)}|^2$ hervorgehen, wenn man die „Verschmierung“ durch die Wellenlängenunschärfe und die Primärstrahldivergenzen berücksichtigt (Θ ist der variable Winkel zwischen Netzebene und einfallendem Strahl, P_0 die integrale Primärstrahlintensität);

b) das integrale Reflexionsvermögen R_i [s. (28.43)³] mit $R_i = \int d\Theta R = \int d\Theta \tilde{R}$;

c) das Verhältnis T_i/R_i . Das integrale Transmissionsvermögen T_i ist dabei über

$T_i = \int d\Theta (T - e^{-\mu D/\gamma_0}) = \int d\Theta (P_0 \tilde{T} - P_0 T_0) / P_0$
mit $P_0 T_0 = \int d\Theta' |D_0^{(a)}|^2 e^{-\mu D/\gamma_0}$ gegeben.

Ein für den Realkristall typisches Ergebnis für diese Meßgrößen bringt Abb. 2 [$l = D/\gamma_0(\Theta = \Theta_B)$].

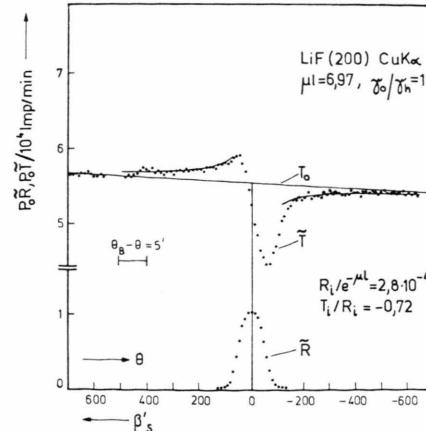


Abb. 2. Rocking-Kurven und integrale Intensitäten von einem realen Lithiumfluorid-Kristall.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Nämennennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

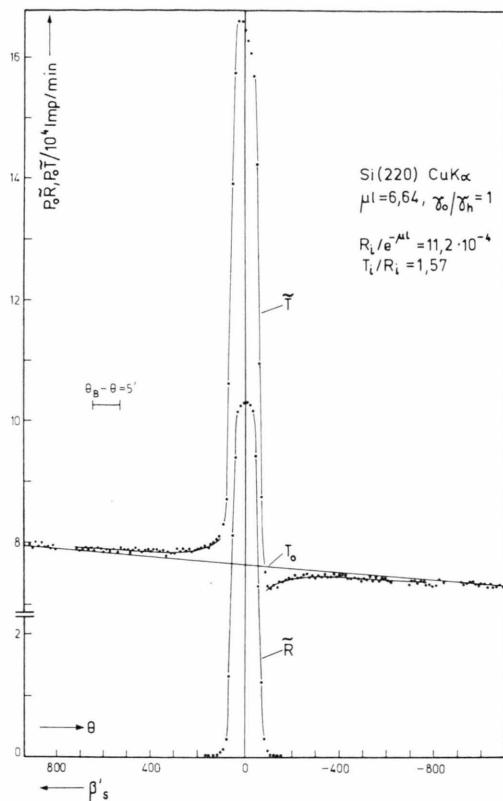


Abb. 3. Rocking-Kurven und integrale Intensitäten von einem nahezu idealen Silicium-Kristall.

Es wurde an einem Lithiumfluoridkristall (ca. 10^5 Versetzungen/cm², vorwiegend in Subkorngrenzen) bei (200)-Reflexion im symmetrischen Laue-Fall gewonnen. Die Ausläufer der $P_0 \tilde{T}$ -Kurven zeigen außerhalb des Reflexionsbereiches eine deutliche Helldunkel-Asymmetrie; erst bei großen $|\Theta_B - \Theta|$ -Werten nähert sich \tilde{T} asymptotisch dem Verlauf des mittleren Absorptionsfaktors $T_0(\Theta_B - \Theta)$ (in den Abb. als Geraden genähert). An der positiven Abweichung der Größe T_i/R_i von -1 (im symmetrischen Laue-Fall) zeigt sich die verkleinerte Extinktion.

Daß für beide Erscheinungen bei der Beugung am Realkristall, die \tilde{T} -Ausläufer und die verkleinerte Extinktion, die anomale Absorption verantwortlich sein muß, läßt sich – wie im folgenden gezeigt werden soll – theoretisch verstehen. Theorie und Experiment stimmen vor allem für die \tilde{T} -Ausläufer auch quantitativ überein.

Für den Übergangsbereich vom Idealkristall zum vollkommenen Mosaikkristall existieren zwei Inter-

ferenztheorien mit entgegengesetzten Ausgangspunkten. Kuriyama und Miyakawa⁴ gehen vom Idealkristall und dessen Beugungstheorie aus und betrachten den Realkristall als *einen* kohärent streuenden Bereich mit inhomogenen Verzerrungen, dessen Beugung sie mit einer dynamischen Theorie für verzerrte Kristalle behandeln. Zachariasen^{5, 6} geht das Problem dagegen vom vollkommenen Mosaikkristall und der zugehörigen kinematischen Theorie aus an und modifiziert das Darwinsche Mosaikkristall-Modell in Richtung Idealkristall mit dynamischer Beugung. Beide Theorien beherrschen den Übergang von dem einen Realstrukturzustand zum anderen bezüglich der Extinktion. Die anomale Absorption ist wohl in der Theorie⁴ enthalten, explizite Ausdrücke für den T -Auslaufbereich und für T_i/R_i liegen aber noch nicht vor. Zachariasen baut in seine Theorie⁵ für kleine Mosaikblöcke ein anomales Absorptionsverhalten ein, das bezügl. $\Theta_B - \Theta = 0$ symmetrisch ist. Die Theorie⁶ kann so im Prinzip die verkleinerte Extinktion wiedergeben, aber nicht die asymmetrischen T -Ausläufer. Das liegt letztlich an der getrennten Behandlung von Beugung und Interferenzabsorption und der damit verbundenen Gleichsetzung der Absorptionsverhältnisse in R - und T -Richtung. Dies wird bei der im vorliegenden Beitrag benutzten theoretischen Beschreibung der Beugung am Realkristall^{2b, 7} vermieden. Es wird wohl auch das Mosaikkristall-Modell verwendet, aber der einzelne Beitrag jedes Mosaikblocks zu R und T wird konsequent aus der dynamischen Theorie – einschließlich Absorption – entnommen.

2. Transmissionskurven-Ausläufer beim Idealkristall

Die \tilde{T} -Ausläufer erweisen sich experimentell als weitgehend unabhängig von der Realstruktur der Kristalle. Das heißt, auch wenn im Innern des Reflexionsbereiches das Extinktionsminimum des Mosaikkristalls (vgl. Abb. 2) in das Transmissionsmaximum des Idealkristalls übergeht, mißt man in beiden Fällen den gleichen \tilde{T} -Ausläuferverlauf. Zum Vergleich mit den Rocking-Kurven des Realkristalls von Abb. 2 zeigt Abb. 3 Rocking-Kurven eines nahezu idealen Si-Kristalls, dessen Interferenz- und Absorptionsparameter mit denen des LiF-Kristalls vergleichbar sind. Die Gleichheit der \tilde{T} -Ausläufer legt es nahe, ihre theoretische Beschreibung zunächst für

den Idealkristall zu suchen und dann erst auf den Realkristall überzugehen.

Die Ergebnisse der dynamischen Theorie für den Zweistrahlfall der Interferenzen an der planparallelen Idealkristallplatte, wie sie mit gewissen Näherungen als Formel (34.34) in³ und (III, 11) in⁸ oder allgemeingültiger als (3.138) und (3.139) in⁹ bzw. (54) in¹⁰ zu finden sind, liefern für den T -Auslängbereich den Ausdruck²

$$T = \exp - \left[\frac{\mu t}{\gamma_0} \left(1 + \frac{A_h}{\beta_s'} \right) \right]. \quad (1)$$

t ist die Dicke der Idealkristallplatte, β_s' ist die „normierte“ Winkelvariable β' [s. (30.8)³ mit $\chi_h \rightarrow \chi_{rh}$] für den symmetrischen Laue-Fall

$$\beta_s' = (\Theta_B - \Theta) \cdot \sin 2 \Theta_B / C |\chi_{rh}| \equiv \Delta\Theta / \zeta, \quad (2)$$

und A_h ergibt sich nach (34.42)³ zu

$$A_h = C \frac{|\chi_{ih}|}{\chi_{i0}} \cos(\eta_h - o_h). \quad (3)$$

Die einfache T -Funktion (1) ergibt sich unter folgenden Voraussetzungen:

Sie gilt für

$$|\beta_s'| > 10 \quad \text{und} \quad U |\beta'| > 3 \quad (4)$$

[U s. (30.8)³ mit $|\chi_h| \rightarrow |\chi_{rh}|$, $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{t}$], d. h. letztlich außerhalb des eigentlichen Reflexionsbereiches.

Gleichung (1) gilt auch für asymmetrische Laue-Fälle ($\gamma_h \neq \gamma_0$) und für Bragg-Fälle ($\gamma_g < 0$), außer für streifenden Strahleintritt, da die Bedingung

$$|(1 - \gamma_h / \gamma_0) \chi_{i0}| \ll 2 \sin 2 \Theta_B \cdot |\Delta\Theta| \quad (5)$$

einzuhalten ist. Die Randbedingungen (γ_0, γ_h) sind also für den Ausdruck (1) unwesentlich. Ob diese Aussage auch noch für z. B. keilförmige Kristalle gilt, kann erst über den Formalismus in¹¹ geprüft werden.

Im Gegensatz zu (34.34)³, das den Bedingungen (34.11, 12)³ unterliegt, ergibt sich (1), solange

$$\frac{|\chi_{ih}|}{|\chi_{rh}|} < 1 \quad \text{und} \quad \left| \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}} \left(1 - \frac{\gamma_0}{\gamma_h} \right) \frac{\chi_{i0}}{2 C |\chi_{rh}|} \right| < 1 \quad (6)$$

erfüllt ist^{2b}.

Die T -Auslängfunktion (1) folgt auch aus der dynamischen Theorie für elastisch deformierte Idealkristalle¹²; nur gilt (1) dann erst von größeren $|\beta_s'|$ -Werten ab, als (4) fordert. Damit kann (1) sowohl für beliebig geschnittene als auch für elastisch deformierte Idealkristallplatten angewendet werden.

Die Funktion (1) läßt sich als Absorptionsfaktor für den Primärstrahl auffassen; der zugehörige effektive Absorptionskoeffizient ist $\mu(1 + A_h / \beta_s')$. Das Zusatzglied zu μ verhält sich entsprechend dem experimentellen Befund: Es nimmt nur langsam mit wachsendem $|\beta_s'|$ ab, und es ist zu $\beta_s' = 0$ asymmetrisch. Die Ursachen dieser veränderten Absorption sind – wie im Innern des Interferenzbereiches – die Wellenfelder der dynamischen Beugung und ihre Anpassung an das Kristallgitter. Wenn der Parameter A_h negativ ist, findet man bei großen $|\beta_s'|$ -Werten für $\beta_s' > 0$ noch zwei ** restliche Wellenfelder vom Typ II vor, die anomal vermindert absorbiert werden, und bei $\beta_s' < 0$ restliche Wellenfelder vom Typ I mit anomal verstärkter Absorption. Trotz der außerhalb des Reflexionsbereiches unmerklichen Streuung in R -Richtung existieren diese Wellenfelder noch ***, und die mit ihrem Vorhandensein verbundene gitterperiodische Modulation der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Röntgen-Quanten ist im Absorptionsverhalten noch deutlich sichtbar.

Für die Verteilung der elektromagnetischen Energie im Gitter erhält man im (absorptionsfreien) symmetrischen Laue-Fall^{2b}:

$$|\mathcal{D}(\mathbf{r})|^2 = |D_0^{(a)}|^2 \left(1 - \frac{\cos 2 \pi \hbar \mathbf{r}}{\beta_s'} \right) \quad \text{für } |\beta_s'|^2 \gg 1 \quad (7)$$

mit \mathbf{r} als Ortsvektor (Ursprung auf der Strahleintrittsfläche und einer der beugenden Netzebenen). Hieran erkennt man deutlich, daß die vorhandene gitterperiodische $|\mathcal{D}|^2$ -Modulation langsam mit wachsendem $|\beta_s'|$ abklingt. Es läßt sich aus (7) auch näherungsweise die funktionelle Abhängigkeit (1) ableiten, wenn bei der Beschreibung des Absorptionsverhaltens analog zu¹³ vorgegangen wird.

Aus obiger Diskussion folgt die bemerkenswerte Tatsache, daß man auch noch bei *dicken* Idealkristallen die anomal *stark* absorbierten Wellenfelder nachweisen kann, und dies auf quantitative Weise im einfachen Rocking-Experiment, wenn man die \tilde{T} -Auslängfunktionen betrachtet. Zahlenwerte zur quantitativen Auswertung der \tilde{T} -Auslängfunktionen von Abb. 3 sind in Tab. 1 zu finden; der theoretische T -Verlauf nach (1) mit angepaßtem A_h ist in Abb. 3 eingezeichnet.

** Für jede der beiden Polarisationsrichtungen ein Feld.

*** Damit eine Beschreibung als Zweistrahlfall gerechtfertigt ist, müssen im Experiment Simultanreflexionen größerer und ähnlich geringer Stärke vermieden werden (s. ^{2b}).

3. Transmissionskurven-Ausläufer beim Realkristall

Wie die experimentellen Befunde nahelegen, muß man für die T -Ausläufer des Realkristalls den gleichen Ursprung annehmen wie für den Idealkristall, also die anomale Absorption. Wenn auch beim Realkristall innerhalb des Reflexionsbereiches das anomale Transmissionsmaximum verschwindet, spiegelt sich in den T -Ausläufern noch die modifizierte Absorption der beiden Wellenfeldtypen wider. Wie läßt sich dies verständlich machen? Einmal liefert dieses Ergebnis automatisch eine auch den Interferenzbereich erfassende theoretische Beschreibung der Beugung am Mosaikkristall-Modell mit dynamisch beugenden und anomal absorbierenden Mosaikblöcken (vgl. ^{2b, 7}). Andererseits kann man sich diesen Befund für die T -Ausläufer allein auch schneller und einfacher klar machen:

Da man außerhalb des Reflexionsbereiches keine abgespaltenen R -Anteile mehr zu berücksichtigen braucht, kann man sich die Modifizierung des P_0 -Strahles beim Durchgang durch die einzelnen nahezu idealen Mosaikblöcke mit den Dicken t_n jeweils durch einen Faktor T_n analog (1) beschreiben denken. Dies führt dann für den Durchgang durch den gesamten Kristall der Dicke \mathbf{D} auf ein Produkt vieler solcher T_n -Faktoren. Diese ergeben auf Grund ihrer Exponentialform letztlich einen einzigen mittleren Absorptionsfaktor, in dem nur noch $\sum_n t_n = \mathbf{D}$ erscheint. Die einzelnen Dicken t_n der Blöcke sind also unwesentlich und auch die gemeinsame mittlere Orientierung (γ_0, γ_h) der Blöcke ist beliebig (s. o.),

wenn man sich diese idealisiert als Plättchen vorstellt. Die Form und Breite der Orientierungsverteilungsfunktion der Mosaikblöcke bewirkt natürlich prinzipiell eine „Verschmierung“ der T -Funktion (1). Wegen seiner langsamen Veränderlichkeit mit Θ ist $T(\Theta_B - \Theta)$ aber ziemlich unempfindlich gegenüber solchen Verschmierungen, was übrigens auch für den Einfluß der Faltungen von T mit der experimentellen Wellenlängenunschärfe und mit den Primärstrahldivergenzen gilt. Bei der Auswertung der \tilde{T} -Ausläufer muß man nur außerhalb desjenigen Θ -Gebietes bleiben, in dem die gleichfalls verschmierte R -Kurve merklich über dem Untergrund liegt. Mit dieser Vorschrift erfüllt man auch die aus (4) folgende Forderung, außerhalb der Reflexionskurve des dünnsten Einzelblockes ($U \sim t$) zu bleiben. (4) garantiert übrigens auch, daß die T -Ausläufer für sehr kleine Mosaikblockabmessungen in dem dann der R -Kurve entsprechend sehr breiten T -Extinktionsminimum verschwinden.

Die die Realstruktur kennzeichnenden Größen, Mosaikplättchendicke t und Orientierungsverteilungsfunktion, ändern also an der T -Ausläuferfunktion (1) für den Realkristall nichts Wesentliches. Ob diese Aussage auch bei Annahme anderer Mosaikblockformen an Stelle von Plättchen gültig bleibt, muß über die Auswertung der dynamischen Theorie für polyedrisch begrenzte Idealkristalle ¹¹ geklärt werden. Andererseits müßte man die nun naheliegende Frage, ob für die Herleitung der T -Ausläuferfunktion (1) überhaupt das Mosaikkristall-Modell benötigt wird, über die Theorie ⁴ zu beantworten suchen. Als mögliche Einflußgröße der Realstruktur

Tab. 1. Ergebnisse der Auswertung von Transmissionskurven-Ausläufern.

Realstruktur	Kristall	h_1	h_2	h_3	$\lambda/10^{-10}$ m	μl	γ_0/γ_h	$-A_{h\perp}$	$-A_{h\perp}^*$	
nahezu ideale Kristalle	Si	220	1,542		6,64		1	$0,92 \pm 0,04$	$0,96^{19}$	vgl. Abb. 3
	Ge	220	1,542		3,58		1	$0,96 \pm 0,04$	$0,96^{13}$	^{2a, 15}
	CaCO_3	211	1,542		4,11		1,12	$0,93 \pm 0,05$	0,90	^{2b, 15}
		222	1,542		4,60		1,77	$-0,50 \pm 0,07$	$-0,76$	
gute Realkristalle	LiF (keil- förmig)	200	1,542		1,33			$0,95 \pm 0,03$	0,96	²
					bis		1	(Mittel aus 10 \tilde{T} -Kurven)		
					8,47					
					6,97		1	$0,92 \pm 0,04$	0,96	vgl. Abb. 2
					4,96		-1	$0,93 \pm 0,06$	0,96	vgl. Abb. 4 a
	FeAl	200	1,937		4,74		1	$0,95 \pm 0,05$	0,96	^{2b}
					2,20		1	$0,9 \pm 0,1$	0,93	²
		100	1,937		3,15		1	$0,00 \pm 0,15$	0,19	²
schlechte Real- kristalle	FeAl	110	1,937		4,40		1	$0,93 \pm 0,05$	0,97	^{2b}
					3,64		3,3	$0,96 \pm 0,06$	0,97	vgl. Abb. 4 b
		200	1,789		3,93		1	$0,97 \pm 0,08$	0,94	

auf die T -Ausläufer bleibt im Mosaikkristallbild außer der Blockform noch die innere Realstruktur der Mosaikblöcke übrig, von der der mittlere $A_h |\chi_{rh}|$ -Wert in (1) abhängen könnte (s. u.).

Die bisher vorliegenden *experimentellen Ergebnisse* bestätigen die angeführten Eigenschaften der T -Ausläufer, und sie belegen auch die Gültigkeit von (1) quantitativ. Die Tab. 1 zeigt dies an Hand einiger Meßbeispiele an Kristallen verschiedener Güte, für verschiedenartige Reflexionen, Wellenlängen und μl -Werte. Für die Auswertung wurde ζ aus bekannten Daten berechnet, μl gemessen und der Einfluß des Polarisationsfaktors C entsprechend² eliminiert. Die theoretischen Vergleichswerte $A_{h\perp}^*$ für die senkrecht zur Strahlebene polarisierte Strahlkomponente wurden i. allg. über

$$-A_{h\perp}^* \approx \frac{\sum_n \mu_a^{(n)} \exp \{2\pi i b_h r^{(n)} - M_n\}}{\sum_n \mu_a^{(n)}} \cdot \cos(\eta_h - o_h) \quad (8)$$

gewonnen (vgl. ¹⁴; $\mu_a^{(n)} \sim \Delta f_n''$ – atomarer Absorptionskoeffizient bzw. Imaginärteil der Atomformamplitude des n -ten Atoms der Elementarzelle). Die $A_{h\perp}$ -Parameter der Meßkurven wurden nach der in² angegebenen Auswertemethodik und z. Tl. über Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate mittels Computer¹⁵ ermittelt. In den Abb. 2, 3, 4 sind die zu den angeführten $A_{h\perp}$ -Werten gehörenden T -Kurven nach (1) eingezeichnet.

Die Tab. 1 bestätigt, daß sowohl die $A_{h\perp}$ - und $A_{h\perp}^*$ -Werte bei Kristallen verschiedener Güte als auch die $A_{h\perp}$ -Werte für die gleiche Interferenz bei variablem γ_0/γ_h im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmen. Als Beleg für den letzteren Befund dienen die Meßkurven von Abbildung 4. Die schlechte Übereinstimmung von $A_{h\perp}$ und $A_{h\perp}^*$ bei $\text{CaCO}_3(222)$ liegt an nicht vollständig vermiedenen Simultanreflexionen und beim (100)-Überstrukturreflex des FeAl an dem noch unklaren Einfluß der Ordnung (auch Antiphasen-Grenzen) der Probe auf die \tilde{T} -Ausläufer (s. ^{2b}). Der Phasenfaktor $\cos(\eta_h - o_h)$ in (8) macht sich in einer Umkehr der Helldunkel-Struktur der \tilde{T} -Ausläufer von $\text{CaCO}_3(222)$ im Vergleich zu (211) bemerkbar (vgl. auch^{16, 17}). Als Ergänzung zu dieser Bestätigung der beiden möglichen Werte $\cos(\eta_h - o_h) = \pm 1$ bei Kristallgittern mit Symmetriezentrum fehlen noch sichere quantitative \tilde{T} -Ausläufer-Ergebnisse für den variablen $\cos(\eta_h - o_h)$ bei Gittern ohne Zentrum (s. ¹⁵). Für

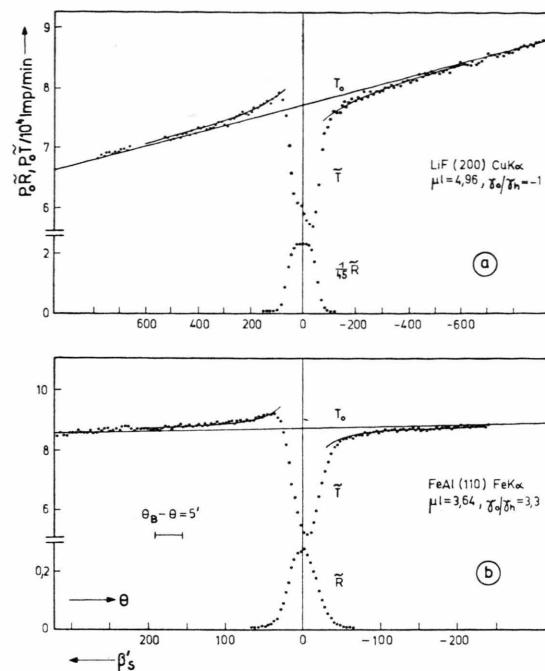


Abb. 4. Rocking-Kurven von LiF und FeAl.
a) symmetrischer Bragg-Fall; b) asymmetrischer Laue-Fall.

einen merklichen Einfluß von Form und innerer Realstruktur der Mosaikblöcke folgen aus den experimentellen Ergebnissen keine signifikanten Anhaltspunkte [bis auf die Besonderheiten bei FeAl(100)].

Für die Untersuchung und die mögliche Nutzung (s. Kap. 5) der Transmissionskurven-Ausläufer ist es also weitgehend unwesentlich, welche Realstruktur die Kristalle besitzen und welche Strahlengeometrie (γ_0, γ_h) verwendet wird. Die Möglichkeiten der Messung und Beobachtung der T -Ausläufer sind auch nicht auf das Rocking-Experiment beschränkt, sondern es können natürlich das echte Doppelkristall-Experiment (s. z. B. ¹⁶⁻¹⁸) – als aufwendiger Spezialfall der Rocking-Anordnung – und Weitwinkel-Diagramme (s. z. B. ^{1, 3, 20}), aufgenommen bei ausreichendem Fokus-Kristall-Abstand und mit charakteristischer Strahlung¹, genutzt werden. Transmissionsaufnahmen von Gitterquellinterferenzen dicker Kristalle zeigen letztlich ebenfalls die durch die Absorption verursachte Helldunkel-Struktur (vgl. ²¹). Analog zu den Röntgen-Strahlen liefern auch andere Strahlenarten die T -Ausläufer: vgl. z. B. für thermische Neutronen^{2a, 22} und für Elektronen^{23, 24}.

Man muß auf Grund obiger Befunde annehmen, daß verschiedene Literaturergebnisse vor allem für

Doppelkristall-Rocking-Kurven von relativ schlechten Kristallen nur deshalb einigermaßen gut zur dynamischen Theorie passen, weil die asymmetrischen T -Ausläufer ohnehin unabhängig von der Realstruktur sind. Eine schmale R -Kurve kann nicht als Gegenargument dienen, da eine solche auch Mosaikkristalle mit kaum verkippten großen Mosaikblöcken ($U > 3$) erzeugen. Erst die integralen Intensitäten geben zusätzliche Informationen über die Realstruktur der verwendeten Kristalle.

4. Änderung der integralen Intensitäten

Die mindestens teilweise Kompensation der Extinktion beim Realkristall (vgl. Abb. 2) kann man an Hand des Verhältnisses der integralen Intensitäten für den symmetrischen Laue-Fall in folgender Weise beschreiben:

$$T_i/R_i = -1 + \delta T_i/R_i \geq -1. \quad (9)$$

Daß für den positiven Summanden $\delta T_i/R_i$ die anomale Absorption verantwortlich sein muß, folgt schon aus einem anschaulichen Argument: T_i/R_i erreicht beim dicken *Idealkristall* Werte über $+1$ – d. h. die Extinktion wird sogar überkompensiert – offensichtlich allein auf Grund des Wirkens der anomalen Absorption, denn nur deren typischer Parameter $B \equiv |\mu A_h t / \gamma_0|$ bestimmt die Größe von T_i/R_i . Das beweisen die Abb. 5 in²⁵ bzw. die gleichfalls aus²⁵ folgenden Formeln für den symmetrischen Laue-Fall am nicht zu dünnen Idealkristall ($U > 3$)

$$\frac{T_i}{R_i} \approx \begin{cases} 1 + 2/B + 5,0/B^2 + 17,8/B^3 & \text{für } B \gg 1, \\ -1 + B^2 + \dots & \text{für } B^2 \ll 1. \end{cases} \quad (10)$$

Die anomale Absorption bewirkt eigentlich ein Anwachsen sowohl von R_i als auch von T_i , wenn man mit theoretischen Werten vergleicht, die man bei Ignorierung der Interferenzabsorption erhält. Dabei ist aber die absolute Änderung von R_i kleiner als die von T_i , so daß das betrachtete Verhältnis T_i/R_i mit seinen einfachen Vergleichswerten ± 1 aussagekräftig bleibt.

Für den *Realkristall* erhält man im symmetrischen Laue-Fall über die schon erwähnte Mosaikkristall-Interferenztheorie bei Annahme relativ großer Blöcke ($U > 3$; $B < 0,2$; $C = 1$) genähert^{2b,7}

$$\frac{\delta T_i}{R_i} \approx \begin{cases} 3,4 B^2 q^{3/2} & \text{für } 5 < q < 10, \\ B^2(1 + 3q) & \text{für } q < 0,2. \end{cases} \quad (11 \text{ a})$$

In der Extinktionsgröße $q = \bar{g} \bar{Q} l$ erscheinen als \bar{g} und \bar{Q} die über dynamische Einflüsse modifizierten Größen g und Q der erweiterten kinematischen Theorie für den nahezu vollkommenen Mosaikkristall (s. z. B.⁵). Der größte Beitrag zu δT_i stammt übrigens vom gleichen asymmetrischen Term der T -Funktion des Einzelblockes, der auch die T -Ausläufer verursacht.

Die *experimentellen Ergebnisse* bestätigen im Rahmen der Fehlergrenzen die skizzierten theoretischen Erwartungen für T_i/R_i weitgehend, die Beachtung des Einflusses des Polarisationsfaktors C vorausgesetzt. Im Falle des nahezu idealen Kristalls ergibt das Si(220)-Meßbeispiel von Abb. 3 $T_i/R_i = 1,57$ anstelle des theoretischen Wertes 1,59 für $A_h = -0,96$ (ausführlichere Messungen und Rechnungen hierzu s. z. B.²⁶). Für den Realkristall bestätigen die LiF(200)-Meßwerte, einschließlich der Zahlenwerte von Abb. 2, im groben die Proportionalität von $\delta T_i/\exp\{-\mu l\}$ zu $l^{3/2}$ nach (11 a) (siehe Abb. 3 b in⁷; $R_i/\exp\{-\mu l\}$ bleibt für große q beinahe konstant). Man erhält bis auf die Änderung des Faktors 3,4 auf 5,8 auch zahlenmäßige Übereinstimmung mit (11 a), wenn für A_h , t und g diejenigen Werte verwendet werden, die aus der gemeinsamen Anpassung der \tilde{T} -Ausläufer, von R_i und δT_i an die Theorie folgen.

5. Schlußfolgerungen für Anwendungen

a) Die Ausläufer der Transmissionskurven eines einfachen Rocking-Experiments gestatten – ohne wesentliche Einschränkungen für die Realstruktur der Kristalle und die verwendete Strahlengeometrie – die Bestimmung des Parameters A_h der anomalen Absorption. Man erhält dabei A_h einschließlich Vorzeichen, während die übliche genauere A_h -Bestimmung über die integralen Intensitäten von dicken Idealkristallen nur $|A_h|$ liefert und stark realstrukturempfindlich ist (s. u.). Die \tilde{T} -Ausläufer-Methode ist auch noch bei dünnen Kristallen und bei großen $|\chi_{ih}| // |\chi_{rh}|$ -Werten anwendbar, was in der Nähe von Absorptionskanten oder bei Gittern von Interesse sein kann, die mehrere Atomarten enthalten. Die \tilde{T} -Ausläufer-Auswertung verlangt allerdings die Kenntnis des Betrages der Strukturamplitude $|F_{rh}|$.

b) Ohne Vorkenntnis von $|F_{rh}|$ liefern die \tilde{T} -Ausläufer Absolutwerte der Größe

$$\begin{aligned} \mu A_h \zeta \sim \mathcal{F}_h &\equiv |F_{rh}| |F_{ih}| \cos(\eta_h - o_h) \\ &= \operatorname{Re}(F_{rh} F_{i\bar{h}}). \end{aligned} \quad (12)$$

Diese könnten zur Überprüfung von Strukturvorschlägen herangezogen werden, da sie eine Aussage – mindestens ein Vorzeichen – über die i. allg. problematischen Streuphasen enthalten. Kennt man die $|F_{rh}|$ -Werte und die Streuphasen η_h und o_h , ließe sich für spezielle Problemstellungen aus einer Serie von \mathcal{F}_h -Meßwerten eine zusätzliche Synthese der Verteilung des Absorptionsvermögens ($\triangleq F_{ih}$) in der Elementarzelle durchführen. Derartige Vorschläge zur Nutzung der A_h -Meßwerte von *Idealkristallen* findet man schon bei Borrman¹⁴ und Cowley¹⁶.

Denkbar ist auch eine Verwendung der \mathcal{F}_h -Werte zur direkten Synthese der Faltung $\varrho_r(r) * \varrho_i(-r)$ von Streu- und Absorptionsvermögensverteilung. Die \tilde{T} -Ausläufer können dazu nach (12) den Real-

**** Es ist zu beachten, daß auch ein dicker Idealkristall ($\mu t/\gamma_0 > 2$) für spezielle Interferenzen, für die $|A_h|$ klein ist, nach (11b) $T_i/R_i \gtrsim -1$ ergeben kann.

¹ G. Borrman, Phys. Z. **42**, 157 [1941].

^{2a} D. Stephan, Kristall u. Technik **5**, 331 [1970].

^{2b} D. Stephan, Dissertation, TU Dresden 1971

³ M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (Main) 1960.

⁴ M. Kuriyama u. T. Miyakawa, Acta Cryst. A **26**, 667 [1970].

⁵ W. H. Zachariasen, Acta Cryst. **23**, 558 [1967].

⁶ W. H. Zachariasen, Acta Cryst. A **24**, 421 [1968].

⁷ D. Stephan, Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden **20**, 417 [1971].

⁸ H. Wagner, Z. Phys. **146**, 127 [1956].

⁹ W. H. Zachariasen, Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, John Wiley & Sons, Inc., New York 1945.

¹⁰ R. J. Weiss, X-Ray Determination of Electron Distribution, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1966.

¹¹ T. Saka, T. Katagawa u. N. Kato, Acta Cryst. A **28**, 102 u. 113 [1972].

¹² P. Penning u. D. Polder, Philips Res. Rep. **16**, 419 [1961].

¹³ B. Okkerse, Philips Res. Rep. **17**, 464 [1962].

teil des h -ten Fourier-Koeffizienten beisteuern, der bei Gittern mit Symmetriezentrum für diese Synthese allein ausreicht.

c) Das experimentell leicht zugängliche T_i/R_i -Verhältnis ist stark realstrukturabhängig. Im symmetrischen Laue-Fall wächst T_i/R_i von -1 beim nahezu vollkommenen Mosaikkristall bis $\gtrsim +1$ beim Idealkristall mit $B > 2$ **** (s. z. B. ^{1, 27}). Nach (11) wird diese starke Variation von T_i/R_i vor allem durch die Mosaikblockabmessung t , die in B steckt, bestimmt. Läge ein handlicher und verlässlicher theoretischer Formalismus vor, z. B. als Ausführung der Theorie⁴ oder als Weiterentwicklung von^{2b, 7}, wäre über T_i/R_i unter Hinzunahme von R_i eine quantitative Charakterisierung der Realstruktur der beugenden Kristalle möglich.

Herrn Dr. rer. nat. F. Eichhorn möchten wir für wertvolle Diskussionen herzlich danken.

¹⁴ G. Borrman, Z. Kristallogr. **106**, 109 [1955].

¹⁵ H. Reuther, Diplomarbeit, TU Dresden 1972.

¹⁶ J. M. Cowley, Acta Cryst. **17**, 33 [1964].

¹⁷ I. A. Blech u. E. S. Meieran, Phys. Rev. **179**, 731 [1969].

¹⁸ G. Brogren u. C. Nordling, Ark. Fys. **22**, 449 [1962] u. **23**, 87 [1963]; G. Brogren u. E. Hörnström, Ark. Fys. **24**, 81 [1963].

¹⁹ K. Lehmann u. G. Borrman, Z. Kristallogr. **125**, 234 [1967].

²⁰ O. Brümmer u. W. Beier, Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden **20**, 435 [1971].

²¹ W. Schülke u. O. Brümmer, Z. Naturforsch. **17a**, 208 [1962].

²² D. Sippel u. F. Eichhorn, Acta Cryst. A **24**, 237 [1968].

²³ G. Meyer-Ehmsen, Z. Phys. **218**, 352 [1969].

²⁴ K. H. Gaukler u. K. Graff, Z. Phys. **232**, 190 [1970].

²⁵ N. Kato, J. Phys. Soc. Japan **10**, 46 [1955].

²⁶ B. W. Battermann, Phys. Rev. **126**, 1461 [1962]; R. M. Nicklow, F. A. Sherill u. F. W. Young, Jr., Phys. Rev. **137**, A 1417 [1965].

²⁷ E. F. Čaikovskij u. L. B. Zagarij, Fiz. tverd. Tela **10**, 2577 [1968].