

Methoden und Möglichkeiten der hochpräzisen Röntgenpolarimetrie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. **Kai Sven Schulze**
geboren am 26.05.1985 in Altenburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Gerhard G. Paulus

Institut für Optik und Quantenelektronik

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Deutschland

2. Prof. Dr. Christian Schroer

Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY

Hamburg, Deutschland

3. Prof. Dr. Ullrich Pietsch

Department Physik

Universität Siegen, Deutschland

Tag der Disputation: 19. November 2015

Abkürzungsverzeichnis

^{57}Fe	Eisenisotop 57
a.u.	willkürliche Einheit
APD	Avalanche-Photodiode
arcsec	Bogensekunde(n)
E1	elektrisches Dipolmoment
E2	elektrisches Quadrupolmoment
EIT	elektromagnetisch induzierte Transparenz
eV	Elektronenvolt
EXAFS	<i>extended x-ray absorption fine structure</i>
keV	Kiloelektronenvolt, $1 \text{ keV} = 10^3 \text{ eV}$
M1	magnetisches Dipolmoment
NEXAFS	<i>near-edge x-ray absorption fine structure</i>
SGC	spontan generierte Kohärenzen
XMCD	<i>x-ray magnetic circular dichroism</i>
XMLD	<i>x-ray magnetic linear dichroism</i>
XNCD	<i>x-ray natural circular dichroism</i>

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
1 Einleitung	4
2 Grundlagen der Röntgenpolarimetrie	7
2.1 Streuung von Röntgenstrahlung	7
2.2 Röntgenbeugung an perfekten Kristallen	9
2.2.1 Die Grundgleichungen der dynamischen Theorie	9
2.2.2 Der Bragg-Fall	14
2.2.3 Der Laue-Fall und Borrmann-Effekt	15
2.2.4 Mehrstrahlfälle und Umweganregungen	20
2.3 Beschreibung von Polarisationszuständen	22
3 Experimentelle Methoden	26
3.1 Röntgenquellen	26
3.2 Polarimetrie mit Channel-Cut-Kristallen	27
3.2.1 Polarimetrie an Speicherringanlagen	27
3.2.2 Der Einfluss von Umweganregungen	31
3.2.3 Experimente an einer Laborquelle	34
3.3 Polarimetrie unter Nutzung des Borrmann-Effektes	36
3.3.1 Untersuchungen an einer Laborquelle	37
3.3.2 Polarisationsanalyse im Vierstrahlfall	42
3.3.3 Messungen mit Synchrotronstrahlung	46
4 Polarisationsänderungen im Röntgenbereich	50
4.1 Bekannte Effekte	50
4.2 Doppelbrechung und Dichroismus in Kristallen	52
4.3 Optische Aktivität von Zucker	60
4.3.1 Modelle der optischen Aktivität	62

4.3.2	Experimenteller Nachweis	66
4.3.3	Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen	67
4.4	Linearer Dichroismus in Polyimid	70
4.4.1	Ursachen des Röntgendichroismus	71
4.4.2	Experimenteller Nachweis des Dichroismus	77
4.4.3	Vergleich mit polarisationsabhängiger Streuung	80
5	Röntgenpolarimetrie für die Kernstreuung	84
5.1	Resonante Kernstreuung	84
5.2	Channel-Cut-Kristalle für die Kernstreuung	89
5.3	Nukleare Quantenoptik	95
6	Zusammenfassung	98
	Ehrenwörtliche Erklärung	112
	Danksagung	113

1 Einleitung

Nachdem Wilhelm Conrad Röntgen 1895 die nach ihm benannten Röntgenstrahlen entdeckte, wurden zahlreiche Versuche gestartet, die Natur dieser neuen Strahlung zu erklären. Vor allem der Nachweis einer Polarisierung der Strahlung sollte im Falle des Gelingens auf deren Wellennatur schließen lassen. So wurde frühzeitig vermutet, dass Kristalle eine Möglichkeit zur Erzeugung polarisierter Röntgenstrahlung sein können:

[...] [S]o muss man erwarten, dass man Röntgenstrahlen mit theilweiser Polarisierung wird erhalten können, wenn man sie nicht an amorphen Körpern [...] erzeugt, sondern, wenn man sie von vornherein an Krystallen entstehen lässt. In: Annalen der Physik, 1898 [1].

Erst der Nachweis der Polarisierung durch Barkla [2] und der Röntgenbeugung durch Friedrich, Knipping und von Laue [3] bestätigte die transversale Wellennatur der Röntgenstrahlung. In den letzten Jahrzehnten ermöglichte die Polarisierung der Röntgenstrahlung die Entwicklung zahlreicher Untersuchungsmethoden. Hier sei vor allem die Analyse von magnetischen Materialien genannt, deren unterschiedliche Absorption von linear oder zirkular polarisierter Röntgenstrahlung Informationen über Bahndrehimpuls und Spin der Elektronen liefert [4, 5]. Auch Doppelbrechung [6, 7] und induzierte Polarisationsänderungen [8, 9] können Aufschluss über die chemische Struktur von Materialien liefern. Experimente zum Dichroismus werden meist an Speicherringstrahlungsquellen durchgeführt, wo die durch den Undulator erzeugte polarisierte Röntgenstrahlung Verwendung findet. Untersuchungen von Polarisationsänderungen benötigen zudem ein analysierendes Element. Dabei kann Röntgenbeugung an Kristallen mit einem Beugungswinkel in der Nähe von 90° verwendet werden. Mit dieser Methode lässt sich auch teilweise polarisiertes oder unpolarisiertes Licht polarisieren. Der Grad der Polarisierung hängt unter anderem von der Abweichung des Beugungswinkels von 90° ab. Dieser kann jedoch durch Mehrfachreflexionen gesteigert werden. Hart [10] zeigte, dass dazu sogenannte Channel-Cut-Kristalle verwendet werden können. Durch das Aufgreifen dieser Methode wurde in Jena ein Röntgenpolarimeter entwickelt, mit dem ein Verhältnis der

beiden orthogonalen Polarisationszustände von fast zehn Größenordnungen nachgewiesen wurde [11]. Solch ein extrem kleiner Wert ermöglicht eine höhere Auflösung in den zuvor genannten Experimenten und die Analyse neuartiger Effekte. So könnte zum Beispiel die durch einen Hochintensitätslaser induzierte Doppelbrechung des Vakuums nachgewiesen werden [12]. Aber auch der Nachweis der Faradayrotation in dichten Plasmen und die daraus ermöglichte Ableitung der magnetischen Feldstärken ist ein Ziel der Präzisionspolarimetrie.

Neben der Verwendung von Channel-Cut-Kristallen gibt es noch weitere Möglichkeiten der Polarisationsanalyse von Röntgenstrahlung: der Borrmann-Effekt [13], das „Wegreflektieren“ einer Polarisationskomponente an dünnen Kristallen [14] und die Comptonpolarimetrie [15]. Letztere erreicht jedoch nur Polarisationsgrade im Prozentbereich und ist für die Polarimetrie im Bereich von einigen zehn bis hundert Kiloelektronenvolt an hochgeladenen Ionen von Bedeutung.

In dieser Arbeit werden die Eigenschaften der Präzisionspolarimetrie im Röntgenspektralbereich untersucht. Dabei werden zum einen zwei Methoden, Polarimetrie mit Channel-Cut-Kristallen und mit Hilfe des Borrmann-Effektes, genau analysiert. Zum anderen wird anhand von vier Beispielen gezeigt, welche Möglichkeiten die Präzisionspolarimetrie im Röntgenbereich bietet, indem kleinste Polarisationsänderungen nachgewiesen werden können.

Kapitel 2 befasst sich mit den theoretischen Grundlagen der Röntgenstreuung und vor allem der Röntgenbeugung an Kristallen. Es wird gezeigt, wie Röntgenstrahlung polarisiert werden kann und wo dabei die Grenzen liegen.

Die Untersuchung der Polarisationsreinheit, die mit Hilfe von Channel-Cut-Kristallen und des Borrmann-Effektes erzielt werden kann, ist Gegenstand von **Kapitel 3**. Dabei wird insbesondere auf den Borrmann-Effekt detailliert eingegangen, dessen Eigenschaften für die Polarimetrie bisher wenig untersucht wurden.

In **Kapitel 4** werden drei Experimente präsentiert, in denen es zu Polarisationsänderungen beim Durchgang von Röntgenstrahlung durch Proben kam. Diese Messungen wurden erst durch die Präzisionspolarimetrie im Röntgenbereich ermöglicht. Sie zeigen, dass zum einen Drehungen der Polarisationssebene von weniger als einer Bogensekunde und zum anderen auch Dichroismus mit relativen Transmissionsunterschieden in der Größenordnung von 10^{-5} nachgewiesen werden können. Dabei wird der Einfluss von Doppelbrechung in Kristallen, der Dichroismus in Polyimid und die optische Aktivität von Zucker untersucht.

Polarisationsänderungen können nicht nur präzise mittels Röntgenpolarimeter analysiert werden. Diese Änderungen können auch genutzt werden, um resonant gestreute Photonen aus einem viele Größenordnungen höheren Hintergrund heraus zu selektieren. Diese Methode wird in **Kapitel 5** vorgestellt, mit deren Hilfe die resonante Kernstreuung am Eisenisotop 57 untersucht wurde und zur Entdeckung von neuen quantenoptischen Phänomenen im Röntgenbereich führte.

In einer weiteren über das Thema hochauflösende Röntgenpolarimetrie erscheinenden Dissertation von Berit Marx-Glowna wird zudem über die Konzeption und Umsetzung von Präzisionspolarimetern basierend auf Channel-Cut-Kristallen berichtet. Dabei werden der Einfluss der Kristallorientierung, Asymmetrie der Reflexe, Oberflächenbearbeitung und Dicke der Kristalle untersucht.

2 Grundlagen der Röntgenpolarimetrie

Die Polarimetrie mit elektromagnetischer Strahlung ist stets mit Änderungen des Polarisationszustandes verknüpft. Einerseits ist es das Ziel, eine solche Änderung beim Durchgang von Strahlung durch Proben zu untersuchen, andererseits ändern auch die optischen Elemente des Polarimeters selbst den Polarisationszustand, um teilweise oder unpolarisiertes Licht stärker linear zu polarisieren sowie diesen Zustand zu analysieren. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, wie durch Streuung an Ladungsverteilungen die Polarisation von Röntgenstrahlung beeinflusst wird. Dabei wird ausgehend von der Streuung an einem Elektron die Streuung an periodischen Ladungsverteilungen, d. h. an Kristallen, beschrieben, die zur Röntgenbeugung führt.

2.1 Streuung von Röntgenstrahlung

Wechselwirkt elektromagnetische Strahlung mit Materie, so kann sich die Richtung des elektrischen Feldvektors \vec{E} ändern; es kommt zur Änderung der Polarisation. Klassisch kann dies mit Hilfe einer ruhenden Ladung q beschrieben werden, die durch eine einfallende elektromagnetische Welle $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i2\pi\vec{k}\vec{r} - i\omega t)$ zu schwingen beginnt. Der Vektor \vec{k} zeigt in die Ausbreitungsrichtung der Welle und hat den Betrag gleich der Wellenzahl. Die Bewegungsgleichung ergibt sich in diesem Fall in Form eines getriebenen, gedämpften harmonischen Oszillators [16]:

$$m\ddot{\vec{x}} = -\omega_0^2 m\vec{x} - \Gamma\dot{\vec{x}} + q\vec{E}(\vec{r} = 0). \quad (2.1)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Rückstellkraft des Oszillators, der zweite die Dämpfung der Schwingung und der dritte die durch das elektrische Feld wirkende Kraft. In diesem einfachen Modell beschreiben die ersten beiden Terme die Kräfte, die auf die Ladung durch die Bindung in einem Atom oder Molekül wirken. Die Frequenz

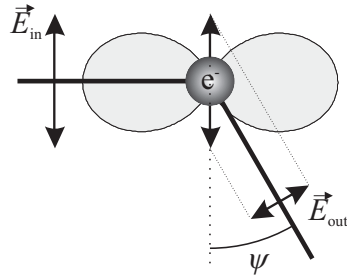


Abbildung 2.1: Prinzip der Polarisationsänderung durch Streuung an einer Ladung: Aufgrund der Projektion des elektrischen Feldvektors \vec{E} in die Richtung des Beobachters ist die Amplitude des Vektors richtungsabhängig.

ω_0 kann daher mit der Resonanzfrequenz eines Übergangs und die Dämpfungskonstante Γ mit der Lebensdauer des Zustandes verknüpft werden. Die Lösung von Gleichung 2.1 ergibt für die Bewegung eines Elektrons [17]:

$$\vec{x}(t) = \frac{q\vec{E}_0 \exp(-i\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma}. \quad (2.2)$$

Da es sich bei dieser Schwingung um einen Hertz'schen Dipol mit dem Dipolmoment $\vec{p}(t) = q\vec{x}$ handelt, erhält man für das elektrische Feld in Fernfeldnäherung [17]

$$E = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \underbrace{\frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma/m}}_{=f} \frac{E_0 \exp[i(2\pi kr - \omega t)]}{r} \sin \psi. \quad (2.3)$$

Dies ist die Gleichung einer Kugelwelle, die sich im Raum ausbreitet, mit einer Modulation der Amplitude durch den Faktor $\sin \psi$. ψ ist hierbei der Winkel zwischen der Richtung des Dipols, also der Polarisation des einfallenden Strahls, und der Richtung des Beobachters. Schaut man senkrecht zum einfallendem Licht auf das Elektron ergeben sich gravierende Unterschiede in Abhängigkeit davon, ob die Polarisationsrichtung senkrecht ($\psi = 90^\circ$) oder parallel ($\psi = 0^\circ$) zur Streuebene liegt. Die Abhängigkeit von $\sin \psi$ wird grafisch in Abbildung 2.1 verdeutlicht. Mit Hilfe der Streuung an Ladungen kann somit Licht polarisiert bzw. polarisiertes Licht analysiert werden. Da die Wahrscheinlichkeit, das Photon nach der Streuung in einem bestimmten Raumwinkel zu finden, gering ist, muss zur präzisen und effizienten Polarisation der Effekt verstärkt werden. Dies kann durch die Ausnutzung der Vielfachstreuung in einem Kristall und der durch dessen periodische Struktur bedingten konstruktiven Interferenz – d. h. durch Röntgenbeugung – geschehen. Dies wird ausführlicher im nächsten Abschnitt behandelt.

In Gleichung 2.3 tritt ein als f bezeichneter Faktor auf, der im Falle eines freien Elektrons minus eins betragen würde. Dies ist der *Streufaktor*, der als Amplitudenverhältnis zwischen der gedämpften harmonischen Schwingung und der Bewegung eines freien

Elektrons im elektromagnetischen Feld definiert ist. In Resonanz, wenn $\omega \approx \omega_0$, wird der Streufaktor maximal, was z. B. in der resonanten Röntgenstreuung ausgenutzt wird. Dieses einfache Modell der Streuung gibt jedoch einige wichtige Eigenschaften der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie nicht wieder. Im Allgemeinen erfolgt die Streuung inelastisch, d. h. mit Änderung der Frequenz ω des gestreuten Photons. Der Energieübertrag erfolgt entweder auf das Elektron, das seine kinetische Energie ändert (Compton-Streuung), oder durch Anregung eines Niveaus. Letzteres unterscheidet die resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS) und die Röntgen-Raman-Streuung (XRS). Die zuvor beschriebene annähernd elastische Streuung, ist ein Spezialfall der Comptonstreuung und findet unter anderem Anwendung in der Klein- (SAXS) und Weitwinkelstreuung (WAXS) von Röntgenstrahlung. In der Theorie der Röntgenbeugung wird der Einfluss der Comptonstreuung durch den Absorptionskoeffizient Rechnung getragen. Eine weitere Näherung der zuvor genannten Gleichungen ist die Missachtung des magnetischen Anteils \vec{B} des elektromagnetischen Feldes. Besitzt die Ladung ein magnetisches Moment \vec{m} , z. B. einen Spin oder Bahndrehimpuls, dann addiert sich zum rechten Teil von Gleichung 2.1 die Kraft

$$\vec{F} = \frac{1}{c} \text{grad} (\vec{m} \times \vec{B}). \quad (2.4)$$

Ist das Moment \vec{m} konstant, so ist die Kraft proportional zum Gradienten des magnetischen Feldes, d. h. zu $B_0 k \exp(2\pi i k r - i \omega t)$. Durch die Abhängigkeit von der Wellenzahl k ergibt sich eine um etwa vier Größenordnungen höhere Kraft, wenn man von sichtbaren Licht zu Röntgenstrahlung übergeht. Dies wird in der resonanten und nicht-resonanten magnetischen Röntgenstreuung ausgenutzt. Im Allgemeinen ändert sich durch den Einfluss des magnetischen Anteils die Polarisation der gestreuten Strahlung, was Rückschlüsse auf die Orientierung des magnetischen Momentes bietet und es ermöglicht, den magnetischen Anteil vom elektrischen zu trennen. In dieser Arbeit wird hierauf nicht näher eingegangen. Es sei aber auf die Arbeiten von Blume [18] und Gibbs [19] verwiesen.

2.2 Röntgenbeugung an perfekten Kristallen

2.2.1 Die Grundgleichungen der dynamischen Theorie

Wird an einer periodischen Ladungsverteilung gestreut, so interferieren die einzelnen Wellen miteinander. Paul Peter Ewald war der Erste, der dieses mathematische Problem angeht [20]. In seiner Doktorarbeit von 1912 [21] verwendete er bereits das Wort *dynamisch* für die im Kristall stattfindenden Wechselwirkungen [20]. Später folgten Arbeiten

von Darwin [22], von Laue [23] und Molière [24] über *dynamische Theorien* der Röntgenbeugung. Der folgende Abschnitt lehnt an die Erörterungen von André Authier [17] über die Möglichkeiten der mathematischen Beschreibung der Laueschen Theorie an. Diese beschreibt die Beugung der Strahlung an perfekten Kristallen, d. h. an Kristallen ohne Gitterfehler. Für Kristalle mit Punktdefekten und geringen Versetzungsdichten ist diese Theorie zudem eine gute Näherung.

In Gleichung 2.2 wurde bereits die Bewegung eines einzelnen Elektrons, welches einen Dipol bildet, betrachtet. Geht man von der Ladung q zu einer Ladungsdichteverteilung $\rho(\vec{r})e$ über und betrachtet ein Volumenelement dV , so ergibt sich für das Dipolmoment $d\vec{p}$

$$\frac{d\vec{p}}{dV} = \frac{\rho(\vec{r})e^2\vec{E}(\vec{r})}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma}. \quad (2.5)$$

Dieser Differentialquotient entspricht der dielektrischen Polarisation $\vec{P}(\vec{r})$ am Ort \vec{r} . Diese ist in linearer Näherung über

$$\vec{P}(\vec{r}) = \epsilon_0\chi(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}). \quad (2.6)$$

mit der Suszeptibilität χ verknüpft. Daher folgt für diese

$$\chi(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})e^2}{\epsilon_0[m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma]}. \quad (2.7)$$

Da die Ladungsdichte eine räumliche Periodizität aufweist, kann χ durch eine Fourierreihe dargestellt werden:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_{\vec{h}} \chi_h \exp(-2\pi i\vec{h} \cdot \vec{r}). \quad (2.8)$$

Durch die Fouriertransformation des Gitters wird dieses in den reziproken Raum abgebildet. Der Vektor \vec{h} stellt einen Vektor vom Koordinatenursprung zu einem Punkt dieses reziproken Gitters dar. Die Faktoren χ_h der Fourierreihe entsprechen

$$\chi_h = \frac{e^2}{\epsilon_0V} \int_V \frac{\rho(\vec{r})}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma} \exp(-2\pi i\vec{h} \cdot \vec{r}) dV \quad (2.9)$$

mit der Integration über das Volumen V der Elementarzelle des realen Gitters. Das Integral kann jedoch durch die Summe über alle Atome ersetzt werden, wenn angenommen wird, dass die Ladungen am Ort des Atoms lokalisiert sind. Somit kann über die Ladungen der Atome j mit deren jeweiligen atomaren Streufaktoren f_j , die als Atomformfaktoren bezeichnet werden, summiert werden. Gewichtet werden die einzelnen Summanden mit einer von der Atomposition \vec{r}_j abhängigen Exponentialfunktion $\exp(-2\pi i\vec{h} \cdot \vec{r}_j)$. Durch

die thermische Schwingung der Atome muss jedoch hierfür die mittlere Atomposition eingesetzt werden. Zudem reduziert sich aufgrund dieser Schwingung der Atomformfaktor f_j effektiv zu $f_j \exp(-M_j)$. Der Faktor $\exp(-M_j)$ ist der Debye-Waller-Faktor. Für die Suszeptibilität ergibt sich somit insgesamt:

$$\chi_h = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V} \sum_j f_j \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j - M_j). \quad (2.10)$$

Die Atomformfaktoren werden meist in drei Teile aufgeteilt

$$f_j = f_j^o + f_j' + i f_j'', \quad (2.11)$$

wobei f_j^o dem Atomformfaktor im Grenzfall langer Wellenlängen entspricht. Die beiden weiteren Summanden f_j' und f_j'' beinhalten somit den Einfluss der Phasenverschiebung und der Absorption der Strahlung aufgrund der Bindung der Elektronen an das Atom. Diese beiden werden auch als Dispersionskorrekturen bezeichnet. Max von Laue machte die Annahme, dass sich makroskopisch betrachtet die Ladungen und Ströme im Kristall aufheben und somit diese Anteile aus den Maxwell'schen Gleichungen herausfallen, wodurch diese die folgende Form annehmen:

$$\text{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.12)$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.13)$$

$$\text{div} \vec{D} = 0 \quad (2.14)$$

$$\text{div} \vec{B} = 0. \quad (2.15)$$

Mit Hilfe der Materialgleichungen $\vec{E} = \vec{D}/[\epsilon_0(1 + \chi)] \approx \vec{D}(1 - \chi)/\epsilon_0$ und $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ sowie durch Einsetzen der Gleichungen ineinander und Umformen erhält man die Wellengleichung

$$\Delta \vec{D} + \text{rot rot } \chi \vec{D} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.16)$$

Da χ eine periodische Funktion im Raum ist, kommt für \vec{D} ebenfalls ein von periodischen Funktionen abhängiger Lösungsansatz in Frage. Daher kann \vec{D} als

$$\vec{D} = \exp(-2\pi i \vec{K}_0 \cdot \vec{r} - i\omega t) \sum_h \vec{D}_h \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (2.17)$$

mit dem Wellenvektor \vec{K}_0 der einfallenden Strahlung dargestellt werden. Durch die Definition neuer Wellenvektoren

$$\vec{K}_h = \vec{K}_0 + \vec{h} \quad (2.18)$$

kann man Gleichung 2.17 umformen in

$$\vec{D} = \sum_h \vec{D}_h \exp(-2\pi i \vec{K}_h \cdot \vec{r} - i\omega t). \quad (2.19)$$

Die elektrische Flussdichte entspricht somit einer unendlichen Summe aus ebenen Wellen. Durch Einsetzen von 2.19 in 2.16 ergibt sich folgendes Gleichungssystem für die Vorfaktoren \vec{D}_h :

$$\vec{D}_h = \frac{\vec{K}_h^2}{\vec{K}_h^2 - k^2} \sum_{h'} \chi_{h-h'} \vec{D}_{h'} (\vec{e}_h \cdot \vec{e}_{h'}). \quad (2.20)$$

Das Skalarprodukt der Einheitsvektoren \vec{e}_h und $\vec{e}_{h'}$ repräsentiert die Projektion der Vektoren \vec{D}_h und $\vec{D}_{h'}$ aufeinander. Diesen Satz unendlich vieler Gleichungen bezeichnete von Laue als *Grundgleichungen* der dynamischen Theorie [23]. Jede ebene Welle der Lösung ist somit abhängig von unendlich vielen anderen Wellen. Der Beitrag der einzelnen Wellen unterscheidet sich jedoch stark. Erst wenn $|\vec{K}_h| \approx k$, wird der Vorfaktor groß und die *h*te Welle trägt wie in Resonanz hauptsächlich zur Lösung bei. D. h., man erhält eine messbare gebeugte Wellen nur, wenn die einfallende Welle die Bedingung 2.18 für den Fall $|\vec{K}_h| = 1/\lambda$ erfüllt. Gleichung 2.18 wird auch als Laue-Bedingung bezeichnet und stellt eine andere Form der Bragg-Bedingung

$$2d \sin \Theta = \lambda \quad (2.21)$$

dar. Hierbei ist d der Netzebenenabstand und Θ der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Netzebene. Der Einfallswinkel Θ , der die Bedingung exakt erfüllt, wird Braggwinkel Θ_B genannt. Die vektorielle Form von Gleichung 2.20 kann aufgelöst werden, indem man die Wellen \vec{D}_h durch eine Basis zweier orthogonaler Vektoren darstellt, die bei geeigneter Wahl die Polarisation der Welle senkrecht (σ) und parallel (π) zur Beugungsebene darstellen:

$$\vec{D}_h = D_h^\sigma \vec{e}_h^\sigma + D_h^\pi \vec{e}_h^\pi. \quad (2.22)$$

Im Fall einer einzigen Anregung folgt für jede Polarisation ein Gleichungssystem mit zwei Gleichungen: eine für die in Vorwärtsrichtung gebeugte Welle K_0 und eine für die gebeugte Welle K_h :

$$D_0^\sigma = \frac{\vec{K}_0^2}{\vec{K}_0^2 - k} \left[\chi_0 D_0^\sigma (\vec{e}_0^\sigma \cdot \vec{e}_0^\sigma) + \chi_h D_h^\sigma (\vec{e}_0^\sigma \cdot \vec{e}_h^\sigma) \right], \quad (2.23)$$

$$D_h^\sigma = \frac{\vec{K}_h^2}{\vec{K}_h^2 - k} \left[\chi_h D_0^\sigma (\vec{e}_h^\sigma \cdot \vec{e}_0^\sigma) + \chi_0 D_h^\sigma (\vec{e}_h^\sigma \cdot \vec{e}_h^\sigma) \right], \quad (2.24)$$

$$D_0^\pi = \frac{\vec{K}_0^2}{\vec{K}_0^2 - k} \left[\chi_0 D_0^\pi (\vec{e}_0^\pi \cdot \vec{e}_0^\pi) + \chi_h D_h^\pi (\vec{e}_0^\pi \cdot \vec{e}_h^\pi) \right], \quad (2.25)$$

$$D_h^\pi = \frac{\vec{K}_h^2}{\vec{K}_h^2 - k} \left[\chi_h D_0^\pi (\vec{e}_h^\pi \cdot \vec{e}_0^\pi) + \chi_0 D_h^\pi (\vec{e}_h^\pi \cdot \vec{e}_h^\pi) \right]. \quad (2.26)$$

Bei diesem Zweistrahlfall kann man eine analytische Lösung des Gleichungssystems finden. Es ergeben sich dabei pro Polarisationskomponente zwei Wellenfelder im Kristall. Eines dieser Wellenfelder erfährt eine höhere Absorption als das andere, da die Wellenberge bei diesem Feld an den Positionen der höchsten Ladungsdichte liegen, während für das zweite Wellenfeld die Wellenberge zwischen diesen Positionen sind. Dies führt zu einer Asymmetrie der Reflexionskurven und zur anomalen Absorption, die später weiter beschrieben wird. Die Phasenlage der Wellenfelder hängt zudem vom Braggwinkel ab. Der Einfluss der Polarisation wird durch das Skalarprodukt der Vektoren \vec{e} ausgedrückt. Genau wie bei der Streuung an einem Elektron, ergibt sich bei der Polarisation des einfallenden Strahls senkrecht zur Beugungsebene ein Faktor $\vec{e}_0^\sigma \cdot \vec{e}_h^\sigma = 1$ und bei der Polarisation parallel zur Beugungsebene $\vec{e}_0^\pi \cdot \vec{e}_h^\pi = \cos(2\Theta)$. Während im Zweistrahlfall die beiden Polarisationszustände durch zwei separate Gleichungssysteme beschrieben werden können, tragen im n -Strahlfall die beiden Polarisationszustände jeder Welle zur Lösung bei, sodass ein Gleichungssystem mit $2n$ Gleichungen entsteht. Dies bedeutet, dass über einen Umweg ein Polarisationszustand, der im Zweistrahlfall nicht angeregt werden kann, im Mehrstrahlfall Intensität erhält. Diese sogenannten *Umweganregungen* sind ein Limit der Röntgenpolarimetrie mit Kristallen und werden ausführlich in Kapitel 2.2.4 behandelt. Im Zweistrahlfall ist das Reflexionsvermögen zudem abhängig von der Oberfläche, an der der gebeugte Strahl den Kristall verlässt. Dabei wird zwischen dem Bragg- und dem Lauefall unterschieden.

2.2.2 Der Bragg-Fall

Verlässt der gebeugte Strahl den Kristall an der selben Oberfläche, wo der einfallende Strahl auftrifft, so spricht man vom Bragg-Fall. In diesem Fall ergibt sich als Lösung der Grundgleichungen im Zweistrahlfall folgender Zusammenhang für das Reflexionsvermögen [17]:

$$I_h = \left| \frac{\chi_h}{\chi_h^-} \right| \frac{|E_1 - E_2|^2}{\left| Y(E_1 - E_2) + \sqrt{Y^2 - 1}(E_1 + E_2) \right|^2} \quad (2.27)$$

mit $E_{1,2} = \exp(\pm i\pi t \sqrt{Y^2 - 1} / \Lambda_0)$, das durch die beiden Wellenfelder entsteht. Der Parameter Λ_0 ist hierbei die Extinktionstiefe der Strahlung, t die Dicke des Kristalls und Y ein dimensionsloser Parameter, der die Abweichung des einfallenden Strahls vom Maximum der Reflexionskurve angibt. Diese Parameter ergeben sich aus:

$$\Lambda_0 = \frac{\lambda \sqrt{\gamma_0 |\gamma_h|}}{|C| \sqrt{\chi_h \chi_h^-}} \quad (2.28)$$

und

$$Y = \frac{(\Theta - \Theta_B) - \Theta_{OS}}{\delta_{OS}}. \quad (2.29)$$

Das Maximum der Reflexionskurve wird nicht bei $\Theta = \Theta_B$, wie man durch den Bragg- oder Laue-Bedingung erwarten würde, erreicht. Durch den leicht kleineren Brechungsindex des Kristalls im Vergleich zum Vakuum wird der Strahl durch Brechung um einen Winkel $\Theta_{OS} = -\chi_0(1 - \gamma)/(2 \sin(2\Theta_B))$ abgelenkt, der im Bereich von Bogensekunden liegt. Da die beugende Netzebene im Allgemeinen nicht parallel zur Oberfläche des Kristalls liegt, muss die Asymmetrie durch den Faktor γ beachtet werden, der den Kosinus des einfallenden Strahls zur Oberfläche γ_0 mit dem Kosinus des ausfallenden Strahls zur Oberfläche γ_h ins Verhältnis stellt. Die sogenannte Darwin-Breite $\delta_{OS} = \lambda |\gamma_h| / (\Lambda_0 \sin(2\Theta_B))$ ist ein Maß für die Breite der Rockingkurve und gibt bei nicht absorbierenden Kristallen das Winkelintervall an, in dem das Reflexionsvermögen gleich eins ist. Für die Polarimetrie ist vor allem der Faktor C von besonderer Wichtigkeit. Dieser kommt durch die zuvor genannte Projektion der Schwingungsrichtungen der elektromagnetischen Strahlung $\vec{e}_0 \cdot \vec{e}_h$ zustande. Für σ -polarisiertes Licht ist C gleich eins, wohingegen er bei π -polarisierter Strahlung mit dem Braggwinkel über die Beziehung $C = \cos(2\Theta_B)$ verknüpft ist. Daher ist bei π -Polarisation die Extinktionslänge stets größer, die Breite der Rockingkurve stets schmaler und die Intensität stets kleiner als beim Pendant. Besonders stark ist dieser Effekt bei Braggwinkeln in der Nähe von 45° , wo C und damit auch die Intensität

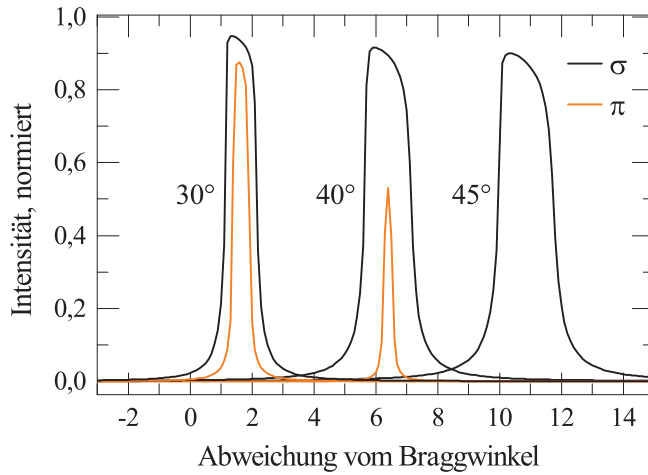


Abbildung 2.2: Verhalten des Reflexionsvermögens für die beiden Polarisationszustände bei verschiedenen Braggwinkeln: Bei 45° verschwindet die π -Komponente der Strahlung. Der Übersicht wegen sind die Kurven bei 40° um vier, bei 45° um acht Bogensekunden verschoben.

verschwindend klein werden. Abbildung 2.2 zeigt anhand einer Berechnung, wie sich die Reflexionskurven der σ - und π -Komponente bei zunehmenden Braggwinkel ändern. Die Simulation der Reflexionskurven wurde mittels der obigen Formeln in das Programm MATLAB implementiert. Für deren Integral im Grenzfall verschwindender Absorption erhält man [17]:

$$\tilde{I}_h = \frac{\pi |C| \sqrt{|\gamma| \chi_h \chi_{\bar{h}}}}{\sin 2\Theta_B} \tanh\left(\frac{\pi t}{\Lambda_0}\right). \quad (2.30)$$

Hier ist deutlich ein linearer Zusammenhang mit $C = \cos(2\Theta_B)$ für π -polarisiertes Licht zu erkennen. Die Unterdrückung der Polarisationskomponente parallel zur Beugungsebene kann somit genutzt werden, um effizient Röntgenstrahlung zu polarisieren. Eine hohe Reinheit des Polarisationszustandes kann dabei nur erreicht werden, wenn die Wellenlänge der Strahlung so eingestellt wird, dass bei einem gewählten Reflex der Braggwinkel sehr genau 45° entspricht und somit der Faktor $\cos(2\Theta)$ verschwindet.

2.2.3 Der Laue-Fall und Borrmann-Effekt

Vom Laue-Fall wird gesprochen, wenn der gebeugte Strahl an der entgegengesetzten Oberfläche austritt wie der auf den Kristall einfallende. Hierbei ergeben sich zum Bragg-Fall gewisse Unterschiede vor allem im Hinblick auf die Absorption. Für den gebeugten sowie den transmittierten Strahl ergibt sich aus den Grundgleichungen folgendes Reflexionsvermögen I_h und folgende Transmission I_0 [17]:

$$I_h = \left| \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}} \right| \exp \left[-\frac{\mu_0}{2} \left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_h} \right) t \right] \frac{|E_1 - E_2|^2}{4|1 + Y^2|} \quad (2.31)$$

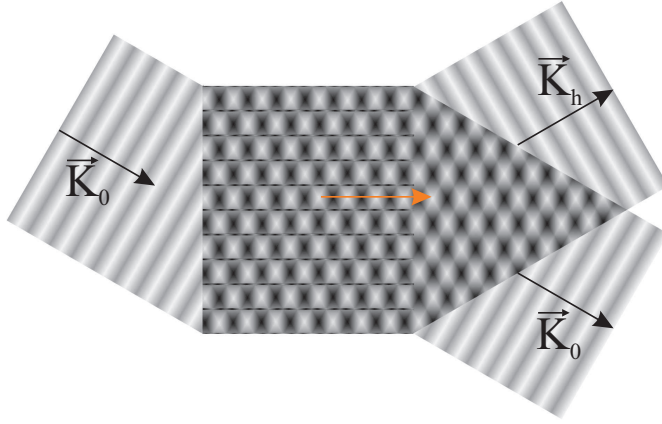


Abbildung 2.3: Durch die Interferenz des gebrochenen Strahls \vec{K}_0 und des gebeugten Strahls \vec{K}_h entstehen im Kristall stehende Wellen. Liegen die Knoten dieser Wellen an Positionen maximaler Ladungsdichte, so kommt es zur anomalen Transmission. Der orange Pfeil verdeutlicht die Ausbreitungsrichtung dieser Wellen im Kristall.

und

$$I_0 = \exp \left[-\frac{\mu_0}{2} \left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_h} \right) t \right] \frac{|Y[E_1 - E_2] + \sqrt{1+Y^2}[E_1 + E_2]|^2}{4|1+Y^2|} \quad (2.32)$$

mit $E_{1,2} = \exp(\pm i\pi t \sqrt{1+Y^2}/\Lambda_0)$. Im Vergleich zum Bragg-Fall ist die Intensität des gebeugten Strahls deutlich stärker von der Absorption im Kristall abhängig. Die Absorption geht hierbei explizit durch einen dickenabhängigen Exponentialterm ein, in dem μ_0 der reguläre Absorptionskoeffizient ist. Neben dem gebeugten verlässt auch ein transmittierter, im Kristall gebrochener Strahl den Kristall. Dieser ist für die Polarimetrie interessant, da im Experiment keine Winkeländerung des Strahls und nur ein geringer Strahlversatz zustande kommt. Der erste Exponentialterm in 2.32 beschreibt ebenfalls die reguläre Absorption des Strahls im Kristall, die jedoch durch den darauffolgenden Quotienten maßgebend beeinflusst wird. Die beiden komplexen Beiträge E_1 und E_2 beschreiben den Einfluss der beiden Wellenfelder, die sich im Kristall ausbreiten. In der Nähe des Braggwinkels ergibt sich daher eine Veränderung des Absorptionskoeffizienten μ . Mit Hilfe der Beziehung $\mu_0 = 2\pi|\chi_{0i}|/\lambda$ ergeben sich aus Gleichung 2.32 im Zentrum der Rockingkurve ($Y = 0$) zwei Beiträge zum Absorptionskoeffizienten [17]:

$$\mu_{1,2} = \mu_0 (1 \mp |C\chi_{hi}/\chi_{0i}|). \quad (2.33)$$

Dies bedeutet, dass sich für das erste Wellenfeld die Transmission und für das zweite die Absorption erhöht. Daher werden beide Fälle jeweils als anomale Transmission und anomale Absorption bezeichnet, wobei in der Literatur oft auch beide Effekte zusammen als anomale Absorption benannt werden. Für dicke Kristalle, d. h. für $t \gg \Lambda_0$, ist der Beitrag des zweiten Wellenfeldes verschwindend, sodass die anomale Transmission überwiegt. Dies wurde 1941 von Gerhard Borrmann entdeckt [25, 26] und nach ihm als

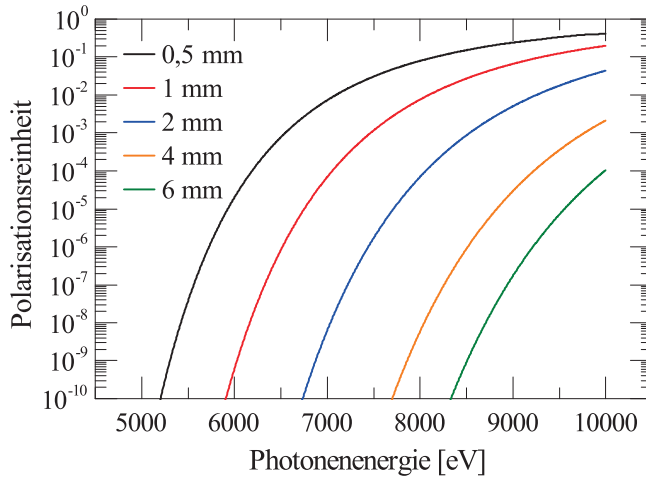


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Polarisationsreinheit von der Photonenenergie für verschieden dicke Siliziumkristalle (220-Reflex). Anders als bei Bragg-Reflexion, muss bei Borrmann-Polarisatoren die Photonenenergie nicht so gewählt werden, dass der Braggwinkel in der Nähe von 45° liegt.

Borrmann-Effekt benannt [17]. Anschaulich lässt sich dieser Effekt wie folgt erklären: Das einfallende Wellenfeld interferiert mit dem gebeugten, wodurch stehende Wellen im Kristall entstehen. Der Abstand der Knoten dieser Wellen ist, bedingt durch die Erfüllung der Bragg-Bedingung, gleich dem Netzebenenabstand. Abbildung 2.3 soll die Entstehung stehender Wellen veranschaulichen. Liegen die Knoten gerade auf den Positionen maximaler Ladungsdichte, so wird die Absorption vermindert, während eine Erhöhung der Absorption stattfindet, wenn die Bäuche der Wellen auf diesen Positionen liegen. Alle weiteren Wellenfelder können als Linearkombination aus diesen beiden dargestellt werden, sodass nur diese zwei Fälle betrachtet werden müssen.

Für die Polarimetrie von entscheidender Bedeutung ist die Tatsache, dass in Gleichung 2.33 der Polarisationsparameter C eingeht. Somit ergeben sich für σ - und π -polarisiertes Licht unterschiedliche Absorptionskoeffizienten, womit Polarisatoren mit hoher Polarisationsreinheit hergestellt werden können. Diese lässt sich mit Hilfe des Lambert-Beer'schen-Gesetzes und Gleichung 2.33 abschätzen:

$$P = \frac{I_0(Y=0, C = \cos 2\Theta)}{I_0(Y=0, C = 1)} = \exp \left[(|\cos(2\Theta_B)| - 1) \mu_0 \left| \frac{\chi_{hi}}{\chi_{0i}} \right| \frac{t}{\cos(\Theta_B)} \right], \quad (2.34)$$

wobei hier der Imaginärteil der Suszeptibilitäten eingeht. Durch dieses exponentielle Verhalten können im Gegensatz zu Polarisatoren, die auf Bragg-Reflexion basieren, auch hohe Polarisationsreinheiten bei Braggwinkeln abseits von 45° erreicht werden. Abbildung 2.4 zeigt wie sich die Polarisationsreinheit für verschiedene Kristalldicken eines Siliziumkristalls und verschiedene Photonenenergien ändert. Da jedoch die transmittierte Intensität insgesamt auch exponentiell von der Kristalldicke abhängt, muss in einem speziellen Experiment ein Kompromiss zwischen Reinheit und Intensität gefunden werden.

Das Modell ebener Wellen gibt nicht immer eine realistische Beschreibung der Wellenfelder im Kristall. Reale Röntgenquellen sind nicht nur lokal begrenzt, sondern besitzen oft Divergenzen in der Größenordnung der Rockingkurvenbreite oder größer. Die Wellenfelder im Kristall können daher besser durch auf den Kristall treffende Kugelwellen beschrieben werden. Die mathematische Beschreibung dieser Theorie erfolgte zuerst durch N. Kato [27, 28]. Ein Röntgenstrahl, der die Bragg-Bedingung erfüllend im symmetrischen Lauefall auf einen Kristall trifft, kann in Richtung \vec{K}_h gebeugt oder in Richtung \vec{K}_0 gebrochen werden. Während die Energie im Strahl \vec{K}_h am nächsten Streuzentrum wieder in Richtung \vec{K}_0 gebeugt werden kann, kann von \vec{K}_0 auch wieder Energie in Richtung \vec{K}_h gebeugt werden. So entsteht im Kristall ein Fächer aus den in den beiden Richtungen gebeugten Wellen, die miteinander interferieren. Dieser Fächer wird *Borrmann-Fächer* genannt und besitzt einen Öffnungswinkel von $2\Theta_B$. Aufgrund der Divergenz des einfallenden Strahls existieren im Kristall unendlich viele Wellenvektoren \vec{K}_0 und \vec{K}_h , die sich geringfügig in der Richtung unterscheiden. Die Interferenz dieser Wellen führt zu Besselfunktionen J in der Intensitätsverteilung. Für die Intensität der Wellen, die sich im Kristall in Richtung des gebrochenen Strahls \vec{K}_0 ausbreiten gilt [17]:

$$I_0 \sim \exp(-\mu_0 t) \frac{x_{BF} - x}{x_{BF} + x} J_1 \left(\frac{\pi t}{\Lambda_0} \sqrt{1 - \frac{x^2}{x_{BF}^2}} \right)^2. \quad (2.35)$$

Hierbei ist x eine Koordinate in der Beugungsebene und parallel zur Oberfläche des Kristalls. In der Tiefe t des Kristalls hat der Fächer eine Breite von $2x_{BF} = 2t \tan \Theta_B$. Für die Intensität der Wellen, die sich im Kristall in Richtung des gebeugten Strahls \vec{K}_h ausbreiten, gilt ein ähnlicher Zusammenhang [17]:

$$I_h \sim \exp(-\mu_0 t) J_0 \left(\frac{\pi t}{\Lambda_0} \sqrt{1 - \frac{x^2}{x_{BF}^2}} \right)^2. \quad (2.36)$$

In Abbildung 2.5 ist die Intensitätsverteilung der Wellen in einem dicken Kristall für beide Strahlen dargestellt. Durch die anomale Transmission werden die Wellenfelder, die sich in der Nähe der zentralen Netzebene (gepunktete Linie) ausbreiten, weniger stark absorbiert. Daher wird mit zunehmender Dicke die Intensität in der Mitte des Borrmann-Fächers lokalisiert. Bei dünnen Kristallen ist die Intensität hingegen an den Rändern des Fächers stärker. In diesem Fall ergeben sich zudem Interferenzerscheinungen, die als *Pendellösung* bezeichnet werden. In der Vergrößerung sind diese Oszillationen, deren Abstand Λ_0 beträgt, deutlich erkennbar. Im Gegensatz zu \vec{K}_h ist die Intensitätsverteilung von

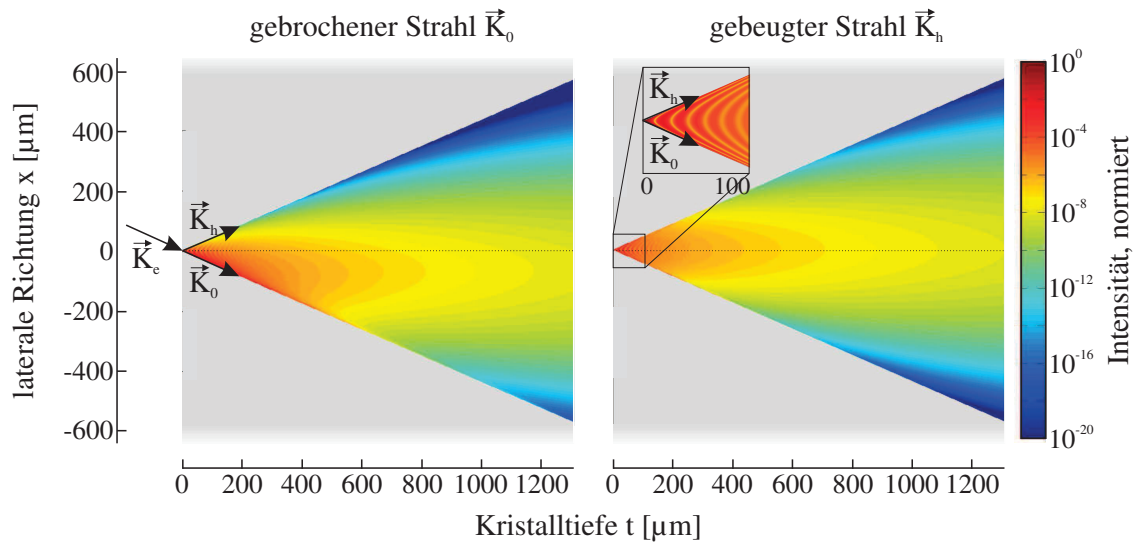


Abbildung 2.5: Intensitätsverteilung für den gebrochenen und den gebeugten Strahl in einem dicken Kristall nach der Kugelwellentheorie von Kato. Die Intensität ist in einer logarithmischen Farbdarstellung aufgetragen. Die Vergrößerung zeigt Oszillationen durch Pendellösung. Berechnet wurde der 220-Reflex von Silizium im symmetrischen Laue-Fall mit Kupfer- K_α -Strahlung.

\vec{K}_0 deutlich asymmetrischer, bedingt durch die Richtung des einfallenden Strahls. Mit zunehmender Dicke wird diese Verteilung jedoch symmetrischer. In dieser Simulation wurde der 220-Reflex im symmetrischen Laue-Fall an Silizium mit Kupfer- K_α -Strahlung und einer Kristalldicke von 1,3 mm berechnet, wie er auch im späteren Experiment verwendet wurde.

Ein wichtiger Fakt ist, dass in dieser Simulation ein unendlich dünner Strahl beim Durchgang durch den Kristall eine räumliche Halbwertsbreite von einigen $100 \mu\text{m}$ erhält. Ist die Divergenz $\Delta\Theta$ kleiner als die Rockingkurvenbreite, ist auch die räumliche Verbreiterung geringer. Dennoch ist diese Breite wesentlich größer, als die nur durch die Divergenz verursachte Verbreiterung des Strahls $\Delta\Theta \cdot t$. Dieser Effekt wird *Winkelverstärkung* (engl.: *angular amplification*) genannt [17]. Im Falle des 220-Reflexes beträgt das Verhältnis zwischen der Winkelbreite im Kristall und der Divergenz etwa 35000 im Maximum der Rockingkurve [17]. Ein Strahl mit einer Divergenz im Subbogensekundenbereich wird dementsprechend im Kristall auf einige Grad vergrößert, wodurch dieser räumlich verbreitert wird. Dies hat Konsequenzen, wenn Proben durch Borrmann-Kristalle abgebildet werden sollen.

2.2.4 Mehrstrahlfälle und Umweganregungen

Während im Bragg-Fall Wellenlänge, Divergenz und Bandbreite die Polarisationsreinheit dadurch beeinflussen, dass der Braggwinkel nicht exakt 45° beträgt, können selbst bei sehr gut eingestellten Quellparametern Umweganregungen die Reinheit zerstören. Der Grund hierfür ist, dass der einfallende Strahl die Bragg-Bedingung nicht nur für die gewünschte Netzebene, sondern auch für weitere gleichzeitig erfüllen kann. Dieser Effekt soll in Abbildung 2.6 grafisch verdeutlicht werden. Die Erfüllung der Bragg-Bedingung ist nicht nur für eine bestimmte Orientierung des Kristalls gegeben. Vielmehr erfüllen alle Strahlen, die auf einem Kegelmantel sitzen, diese Bedingung. Dieser Kegel wird *Kosselkegel* genannt. Bei bestimmten azimuthalen Winkeln des Kristalls schneidet dieser Kosselkegel auch Kegel von anderen Netzebenen. Damit kann bei diesen Azimuten gleichzeitig an der einen sowie der oder den anderen Netzebenen reflektiert werden. Wird beispielsweise neben dem gewünschten Reflex mit der Netzebenenormalen \vec{h} noch ein weiterer Reflex mit der Normalen \vec{g} angeregt, so wird der von \vec{g} gebeugte Strahl auch an einer Netzebene $\vec{h} - \vec{g}$ gebeugt. Dieser Strahl weist die selbe Richtung auf wie der an \vec{h} gebeugte Strahl. Es gelangt somit über einen Umweg zusätzliche Intensität in den gebeugten Strahl \vec{K}_h . Zur Verdeutlichung ist das Prinzip der Umweganregungen in Abbildung 2.7 skizziert. Ist der Braggwinkel der Reflexion an der Netzebenenchar mit der Normalen \vec{h} gleich 45° , so würde man im Zweistrahlfall kein π -polarisiertes Licht im gebeugten Strahl \vec{K}_h erwarten. Im Mehrstrahlfall kann jedoch durch den Transfer von Energie auch in der π -Mode des Strahls \vec{K}_h Intensität gemessen werden, da im Allgemeinen die Braggwinkel der weiteren Reflexe nicht 45° betragen und deren Beugungsebenen nicht parallel zur Beugungsebene des Hauptreflexes liegen. Dieser Effekt tritt jedoch nicht nur exakt bei der Orientierung auf, bei der sich beide Kegel schneiden. Durch die Ausläufer der Rockingkurven kann der

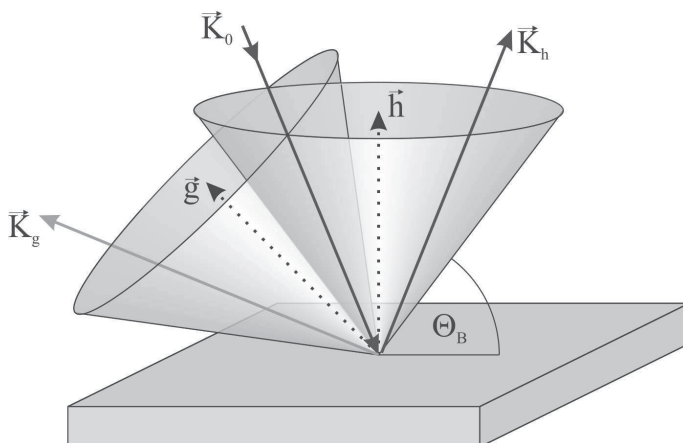


Abbildung 2.6: Alle Strahlen, die die Braggbedingung für eine Netzebene erfüllen, bilden die Mantelfläche eines Kegels (Kosselkegel). Bestimmte Strahlen können dabei auch auf dem Kosselkegel einer weiteren Netzebene liegen; es kommt zu Umweganregungen.

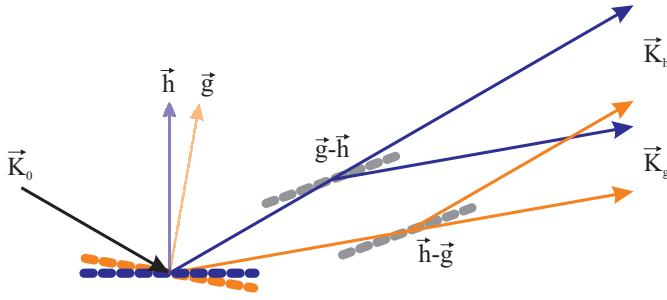


Abbildung 2.7: Prinzipielle Darstellung von Umweganregungen. Ein Strahl der gleichzeitig an zwei Netzebenen reflektiert wird, kann Energie über einen Umweg von einem reflektierten Strahl in den anderen transferieren und umgekehrt.

gewünschte Reflex auch von Reflexen beeinflusst werden, die einige Grad vom gewählten Azimut entfernt liegen.

Zur Abschätzung des Einflusses kann dieses Problem numerisch behandelt werden. Zur mathematischen Lösung der Grundgleichungen 2.20 im Mehrstrahlfall können verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen werden (siehe [29, 30, 31, 32, 33]). Die meisten dieser Algorithmen überführen die Grundgleichungen in ein Eigenwertproblem. Dazu wird die Eigenschaft genutzt, dass der Wellenvektor des einfallenden Strahls \vec{K}_e beim Übergang in den Kristall nur seine Komponente senkrecht zur Oberfläche ändert, da die Tangentialkomponente nach den Maxwell-Gleichungen erhalten bleibt. Dies bedeutet, dass der Wellenvektor des einfallenden Strahls im Kristall als $\vec{K}_0 = \vec{K}_e + \varepsilon \vec{n} k/2$ dargestellt werden kann [34]. Hierbei ist \vec{n} der Normalenvektor der Oberfläche und ε ein komplexer Parameter, der die Dispersion und Absorption im Medium beschreibt. Dadurch ergibt sich mit 2.18 für den Vorfaktor in 2.20:

$$\frac{\vec{K}_h^2 - k^2}{\vec{K}_h^2} \approx \frac{1}{k^2} \underbrace{[(\vec{K}_e + \vec{h})^2 - k^2]}_{=\alpha_h} + \varepsilon \underbrace{\frac{\vec{K}_h \vec{n}}{k}}_{=\gamma_h}. \quad (2.37)$$

Damit lassen sich die Grundgleichungen in Form von

$$\varepsilon \gamma_h D_h^j = \sum_{h', j'} \underbrace{\left[\chi_{h-h'} (\vec{e}_h^j \cdot \vec{e}_{h'}^{j'}) - \alpha_h \delta_{h, h'}^{j, j'} \right]}_{G_{h, h'}} D_{h'}^{j'} \quad (2.38)$$

schreiben, wobei j den beiden Polarisationskomponenten und $\delta_{h, h'}^{j, j'}$ dem Kronecker-Symbol entspricht. In Matrixschreibweise zeigt sich, dass dieses Gleichungssystem einem generalisierten Eigenwertproblem entspricht:

$$\varepsilon \hat{\gamma}_h D = \hat{G}_{h, h'} D. \quad (2.39)$$

In diesem Fall ist $\hat{\gamma}_h$ eine Diagonalmatrix aus den Faktoren γ_h und $\hat{G}_{h,h'}$ eine $2n \times 2n$ -Matrix bestehend aus den einzelnen in Klammern stehenden Termen der obigen Summe, wobei n die Anzahl der Strahlen ist. D ist der zu ε gehörige Eigenvektor bestehend aus den $2n$ Elementen D_h^j . Das Eigenwertproblem lässt sich mit üblichen Mathematikprogrammen lösen und wurde wie der Zweistrahlfall in MATLAB realisiert. Die Lösungen sind $2n$ Eigenwerte ε_m und Eigenvektoren D_m , also $2n$ Moden, die sich im Kristall ausbilden. Welche Mode wie stark angeregt wird, wird durch ein Randwertproblem beschrieben, das sich aus

$$D_h^j(t) = \sum_{m=1}^{2n} C_m D_m \exp(-i\pi\varepsilon_m t/\lambda), \quad (2.40)$$

ergibt. Das Feld $D_h^j(t)$ ist für Strahlen im Braggfall an der Rückseite des Kristalls (t entspricht der Kristalldicke) gleich null, während für im Lauefall gebeugte Strahlen das äußere Feld an der Oberfläche ($t = 0$) verschwindet. Der gebrochene Strahl \vec{K}_0 besitzt zudem an der Oberfläche ein nichtverschwindendes Feld, das gleich der Stärke des einfallenden Feldes ist. Über das Verhältnis der beiden Komponenten $D_0^\sigma(0)$ und $D_0^\pi(0)$ können verschiedene Polarisationszustände des einfallenden Strahls simuliert werden. Setzt man die so erhaltenen Faktoren C_m wieder in 2.40 ein, so ergibt sich für den Braggfall das äußere Feld der den Kristall verlassenden Welle für $t = 0$ und für die Wellen im Lauefall entsprechend mit t gleich der Dicke des Kristalls. Mit Hilfe dieses Algorithmus wurde der Einfluss von Umweganregungen auf die Polarisationsreinheit berechnet und in Abschnitt 3.2.2 mit experimentellen Daten verglichen. Der Algorithmus kann aber auch dazu verwendet werden, den Einfluss von Kristallen, die zwischen Polarisator und Analysator gebracht werden, rechnerisch zu untersuchen. Dies wird in Abschnitt 4.2 gezeigt.

2.3 Beschreibung von Polarisationszuständen

Die Beschreibung des Polarisationszustandes eines Lichtstrahls kann über verschiedene Wege geschehen. Zum einen kann die Elliptizität und der Winkel der Hauptachse zu einer Bezugsebene angegeben werden, zum anderen kann dafür auch die Verwendung des Jones- oder des Stokes-Formalismus in Betracht gezogen werden. Beim Jones-Formalismus wird die Polarisation durch einen zweizeiligen, normierten Vektor $\begin{pmatrix} \tilde{E}_x \\ \tilde{E}_y \end{pmatrix}$ beschrieben, dessen Realteile das Verhältnis der Amplituden der orthogonalen Komponenten des elektrischen Feldes beschreibt, während dessen Imaginärteile die Phasenverschiebung der Felder beachtet. Im Gegensatz dazu nutzt der Stokes-Formalismus nicht

die Felder, sondern die Intensität I_η , die man mit verschiedenen Polarisationsfiltern und Filterwinkeln η messen würde. Aus diesen ergeben sich die vier Stokes-Parameter:

$$S_0 = I_{0^\circ} + I_{90^\circ} = \langle E_x^2 + E_y^2 \rangle \quad (2.41)$$

$$S_1 = I_{0^\circ} - I_{90^\circ} = \langle E_x^2 - E_y^2 \rangle \quad (2.42)$$

$$S_2 = I_{45^\circ} - I_{135^\circ} = \langle 2E_x E_y \cos \varphi \rangle \quad (2.43)$$

$$S_3 = I_r - I_l = \langle 2E_x E_y \sin \varphi \rangle \quad (2.44)$$

Hierbei sind E_x und E_y die Amplituden des elektrischen Feldes zu den Bezugsebenen x und y sowie φ die Phasendifferenz dieser beiden Wellen. Der Parameter S_0 spiegelt die Gesamtintensität und S_3 den Unterschied zwischen links- und rechtszirkular polarisiertem Licht wieder. Aus S_1 und S_2 können die Elliptizität und der Winkel der Hauptachse abgeleitet werden. Im Allgemeinen werden S_1 bis S_3 auf S_0 normiert.

Bei der Messung mit Polarimetern, d. h. mit Anordnungen aus zwei Polarisatoren, ist hauptsächlich die Änderung des Polarisationszustandes zwischen einer Messung mit und einer Messung ohne Probe von Bedeutung. Meist wird hierfür linear polarisiertes Licht durch die Probe geschickt. Besonders bei Präzisionsmessungen ist es daher wichtig, die Reinheit des linearen Polarisationszustandes zu beschreiben. Ein Maß dafür ist die Polarisationsreinheit P , für die gilt [35]:

$$P = \frac{\int \int I_\pi(\Theta, \lambda) d\Theta d\lambda}{\int \int I_\sigma(\Theta, \lambda) d\Theta d\lambda}. \quad (2.45)$$

Sie ist somit das Verhältnis aus der integrierten Intensität, bei der die Beugungsebene des analysierenden Kristalls parallel zur Polarisationsrichtung liegt, zur integrierten Intensität, bei der die Beugungsebene senkrecht dazu liegt. Das Integral über Wellenlänge und Einfallswinkel ist notwendig, da sich im Allgemeinen die Divergenz der beiden senkrechten Richtungen unterscheidet. Wird als Polarisator ebenfalls ein Kristall verwendet, so ergibt sich zudem in der Beugungsebene dieses Kristalls eine Dispersion des Beugungswinkels $d\Theta/d\lambda = (2d \sin \Theta_B)^{-1}$, während senkrecht dazu die Divergenz eine Rolle spielt [36]. Durch die Verwendung der Integrale werden somit stets alle Winkel und Wellenlängen der auf den Analysatorkristall treffenden Strahlen beachtet. In der Realität kann somit nie eine unendlich gute Polarisationsreinheit erzeugt und gemessen werden, da Röntgenquellen – wie Lichtquellen im Allgemeinen – nie komplett monochromatisch sind oder parallele Strahlenbündel aussenden. Die Polarisationsreinheit P ist für eine Kristallreflexion in guter Näherung proportional zu $|\cos(2\Theta_B)|$ (vgl. Gleichung 2.30 zum integrierten Re-

flexionsvermögen im Braggfall). Bei einer angenommenen Divergenz von $7 \mu\text{rad}$ – die horizontale Divergenz des Synchrotrons PETRA III in Hamburg – ergibt sich somit eine Reinheit von etwa 10^{-5} für eine Kristallreflexion. Ebenso führt die Bandbreite der Strahlung, die bei Kristallmonochromatoren ebenfalls von der Divergenz abhängt, zu ähnlichen Reinheiten.

Trägt man die integrierten Intensitäten I über verschiedene Analysatorstellungen η auf, so ergibt sich ein Verlauf, der durch das Gesetz von Malus und einem zusätzlichen Term, der die Polarisationsreinheit beachtet, beschrieben wird:

$$I = I_0 [\cos^2(\eta) + P \sin^2(\eta)]. \quad (2.46)$$

In der Nähe der Auslöschungsposition ($\eta \approx 90^\circ$) kann diese Kurve mittels einer Parabel der Form

$$I \approx I_0 \left(\eta \frac{\pi}{180^\circ} - \frac{\pi}{2} \right)^2 + I_0 P \quad (2.47)$$

angenähert werden. Misst man also anstatt der Integrale in Durchlass und Auslöschung einzig die Intensität für verschiedene Analysatorstellungen in der Nähe der Auslöschung, so kann über eine nichtlineare Anpassung der Form $a(\eta + b)^2 + c$ die Polarisationsreinheit $P = c/a$ bestimmt werden. Dazu ist es notwendig, dass der Messbereich so klein gewählt wird, dass sich die Breite der Reflexions- bzw. Transmissionskurve in diesem Bereich nicht wesentlich ändert, da in diesem Fall integrale und maximale Intensität proportional zueinander sind. Zudem bedarf es einer guten Justage des Aufbaus, damit sich in diesem Bereich die Reflexions- bzw. Transmissionskurven nicht mit dem Analysator verändern. Damit mit dieser Methode P bestimmt werden kann, muss zudem das Untergrundsignal bestimmt und von der Intensität abgezogen werden. Diese Methode bietet den Vorteil, dass man die Reinheit mit einer einzigen Messung bestimmen kann und, da sich der Strahl in einem kleinen Winkelbereich kaum über den Kristall bewegt, eventuelles Abschneiden des Strahls ausgeschlossen werden kann. Zur genauen Messung der Polarisationsreinheit sollte sowohl das Verhältnis der Integrale als auch letztgenannte Methode verwendet werden, um Unstimmigkeiten bei einer Messung erkennen zu können. Wird eine Probe zwischen Polarisator und Analysator gebracht, so kann sich die Form der Parabel ändern. Eine daraus resultierende Elliptizität oder Depolarisation macht sich als Änderung der Intensität im Minimum, d. h. im Faktor c/a , bemerkbar, während eine Drehung der Polarisationssebene den Winkel b ändert. Die kleinsten messbaren Elliptizitäten δ^2 sind nicht nur von der Polarisationsreinheit abhängig, sondern auch von der Statistik

der Messung und damit von der Anzahl der Photonen bzw. der Intensität im Minimum. Es folgt daher

$$\delta^2 = \Delta \left(\frac{c}{a} \right) \geq P \frac{\Delta I}{I_{min}}. \quad (2.48)$$

Hier ist ΔI ein Maß für die Streuung der Intensität I_{min} im Minimum der Auslöschung. Nimmt man eine Poisson-Verteilung der Messereignisse an, so kann ΔI durch $\sqrt{I_{min}}$ genähert werden. Als Elliptizität wird hier das Intensitätsverhältnis der Hauptachsen bezeichnet. Auch die kleinste Polarisationsdrehung, die nachgewiesen werden kann, ist abhängig von der Reinheit und der Intensität im Minimum $I_{min} = I_0 P$. Diese steigt bei einer Drehung der Polarisations Ebene um den Winkel Δb auf

$$I_{min} + \Delta I_{min} \approx I_0 \Delta b^2 + I_0 P. \quad (2.49)$$

Diese Änderung muss sich signifikant von der Streuung der Intensität ΔI im Minimum unterscheiden, um zweifelsfrei eine Änderung der Polarisation nachzuweisen. Die Drehungen Δb , die somit messbar sind, ergeben sich daher zu

$$\Delta b \geq \sqrt{P \frac{\Delta I}{I_{min}}}. \quad (2.50)$$

Die Abweichung Δb ist hier in Radian gegeben. Beispielsweise können bei einer Reinheit von 10^{-10} und einer Intensitätsstreuung von 10% Polarisationsdrehungen von bis zu $3 \mu\text{rad}$ bzw. 0.7 arcsec nachgewiesen werden.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Röntgenquellen

Wilhelm Conrad Röntgen verwendete bei der Entdeckung der Röntgenstrahlung eine Kathodenstrahlröhre, in der Elektronen durch eine Spannung von mehreren Kilovolt beschleunigt wurden. Auch heute arbeiten die meisten Röntgenquellen mit beschleunigten Elektronen. Da sind zum einen Röntgenröhren zu nennen, bei denen die Elektronen auf eine Anode treffen. Hierbei entsteht Bremsstrahlung und die vom Anodenmaterial abhängige charakteristische Strahlung. Durch eine sehr gute Fokussierung der Elektronen auf die Anode in Verbindung mit Röntgenoptiken können bei heutigen Laborröntgenanlagen sehr hohe Brillianzen erreicht werden. Bei sehr hohen Elektronendichten auf der Anode muss die thermische Last entsprechend gut abgeleitet werden. Dazu wurden Drehanoden entwickelt, bei denen sich durch die Rotation der Anode die Last verteilt. Dadurch wird effektiv eine höhere Fläche erreicht, die die thermische Energie ableitet. Ein solches System wurde auch in den folgenden Messungen verwendet. Dieses bestand aus einer Mikrofokusdrehanode mit zugehörigem Generator der Firma Rigaku. Als Anodenmaterial fand Kupfer in den Messungen Verwendung. Das Drehanodensystem zeichnete sich durch einen Elektronenfokus von $70 \times 700 \mu\text{m}^2$ aus, was durch den Abstrahlwinkel von 6° einer Quellgröße von $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ entsprach. Zur Kollimation der Strahlung verfügte die Anlage über eine Vielschichtoptik in Montelgeometrie, die zu einer Divergenz von $0,4 \text{ mrad}$ in horizontaler als auch in vertikaler Richtung führte. Bei der maximalen elektrischen Leistung von $1,2 \text{ kW}$ konnten dabei im Parallelstrahl bis zu 4×10^9 Photonen pro Sekunde hinter der Optik gemessen werden.

Zum anderen wurden die Messungen auch an Speichering-Quellen durchgeführt. Auch hier entsteht die Röntgenstrahlung durch schnelle Elektronen (bzw. Positronen). Im Gegensatz zu Röntgenröhren werden diese in einer Magnetstruktur abgelenkt, sodass durch die verursachte Beschleunigung Strahlung entsteht (Synchrotronstrahlung). Die Brillianz der Strahlung hängt dabei von der Magnetstruktur ab. So unterscheidet man Dipolmagnete, Wiggler und Undulatoren. Die letztgenannten erzeugen dabei die höchste Brillianz.

Messungen mit dieser Undulatorstrahlung wurden an der Strahllinie P01 des Synchrotrons PETRA III in Hamburg sowie den Strahllinien ID06 und ID18 der ESRF in Grenoble durchgeführt. Diese Anlagen weisen Divergenzen im einstelligen μrad -Bereich und Photonenzahlen von bis zu 10^{14} pro Sekunde auf. Im Gegensatz zur Röntgenröhre, bei der die maximale Photonenzahl nur bei einer festen Wellenlänge, bedingt durch die charakteristische Strahlung, erhalten werden kann, ist an den oben genannten Anlagen die Wellenlänge variabel in bestimmten Grenzen einstellbar. Um die Bandbreite der Undulatorstrahlung von rund 100 eV für die Präzisionspolarimetrie zu verringern, wurde in den Messungen mit Kristallmonochromatoren gearbeitet.

Neben Photonenfluss und Divergenz existiert noch ein weiterer markanter Unterschied zwischen Röntgenröhre und Synchrotron: die Polarisation. Während die K_{α} -Strahlung aus Röntgenröhren unpolarisiert ist, ist Synchrotronstrahlung polarisiert. Die Art der Polarisation hängt von der Magnetstruktur des Undulators ab. Dabei ist es durch eine spezielle Anordnung der Magnete möglich, eine variable Polarisation zu erzeugen [37]. Die Undulatoren an den oben genannten Strahllinien sind ebene Undulatoren mit einem sich gegenüberliegenden Paar periodischer Magnetstrukturen. Daher wird durch diese eine lineare Polarisation in der horizontalen Ebene erzeugt. Eine Messung dieser Polarisation an PETRA III ergab eine Reinheit von rund 2×10^{-4} [38]. Diese ist abhängig von der Größe einer Blende im Strahl.

3.2 Polarimetrie mit Channel-Cut-Kristallen

3.2.1 Polarimetrie an Speicherringanlagen

Im Bragg-Fall verursachen bereits kleinste Abweichungen des Braggwinkels von exakt 45° starke Änderungen in der Polarisationsreinheit. Um dennoch hohe Reinheiten zu erlangen, ist es notwendig, dass der Strahl mehrfach reflektiert wird. Dies wird durch sogenannte *Channel-Cut*-Kristalle erreicht. Hierbei ist ein Kanal in den Kristall geschnitten, an dessen Wänden der Strahl einige Male unter dem selben Braggwinkel reflektiert wird. Das Reflexionsvermögen der π - und der σ -Komponente skaliert dadurch theoretisch mit der Potenz der Reflexanzahl n , wodurch sich auch die Polarisationsreinheit verbessert:

$$P = \frac{\int \int I_{\pi}(\Theta, \lambda)^n d\Theta d\lambda}{\int \int I_{\sigma}(\Theta, \lambda)^n d\Theta d\lambda}. \quad (3.1)$$

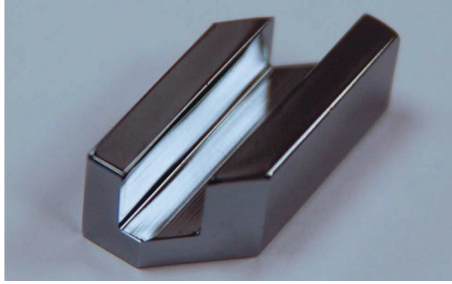


Abbildung 3.1: Channel-Cut-Kristall aus Silizium in dessen Inneren der Röntgenstrahl viermal reflektiert wird. Durch Ätzen der Oberfläche wird diese glänzend.

In der Näherung für nichtabsorbierende Kristalle und verschwindende Divergenz erhält man daraus

$$P \approx |\cos(2\Theta_B)|^n. \quad (3.2)$$

Mit dieser Methode wurde in Jena durch B. Marx *et al.* ein Polarimeter entworfen, realisiert und an der Synchrotronstrahlungsquelle ESRF getestet [39, 40]. In Abbildung 3.1 ist ein solcher Kristall dargestellt. Als Material für die Channel-Cut-Kristalle dient Silizium. Durch die hohe Nachfrage nach diesem Material seitens der Elektronikindustrie ist es in ausreichender Größe monokristallin und versetzungsfrei verfügbar und damit das Standardmaterial für Kristalloptiken im Röntgenspektralbereich. Die in den folgenden Messungen verwendeten Channel-Cuts haben typischerweise eine Kanalbreite von rund 6 mm, was bei einem Bragg-Winkel von 45° zu einem Strahlversatz von 8,5 mm pro zwei Reflexionen führt. Um Umweganregungen zu minimieren, wurde das optimale Azimut berechnet und die Kristalle entsprechend orientiert und gesägt. Anschließend wurden die Kristalle in einer Säuremischung geätzt, um die durch das Sägen gestörte Oberfläche zu entfernen [39]. Die Perfektion der Kristallstruktur, vor allem an der Oberfläche, ist erforderlich, um zum einen ein hohes Reflexionsvermögen im Zentrum der Rockingkurve zu erhalten und zum anderen, um die Intensität in den Ausläufern der Rockingkurven möglichst gering zu halten. Dies ist notwendig, um den Einfluss von Umweganregungen durch diese Ausläufer zu minimieren [39]. Zur Justage der Kristalle werden sechs Freiheitsgrade benötigt: die drei Raumrichtungen, um den Röntgenstrahl in den Kanal einzukoppeln sowie drei orthogonale Drehachsen. Dabei spielt neben der Justage des Braggwinkels auch die Neigung eine Rolle, um den Strahl im Kanal bis zum Ausgang zu führen. Zudem kann eine kleinschrittige Optimierung des Azimuts notwendig sein, um Umweganregungen weiter zu minimieren. Vor allem bei Photonenenergien im zweistelligen Kiloelektronenvoltbereich beträgt der Spielraum bei der azimutalen Winkelstellung nur Bruchteile eines Grads. Da die meisten Messungen über mehrere Stunden durchgeführt werden, ist eine hohe Stabilität des Aufbaus notwendig. Zum einen darf der Einfallswinkel nicht wesentlich von der im Bereich von Bogensekunden liegenden Rockingkurve des

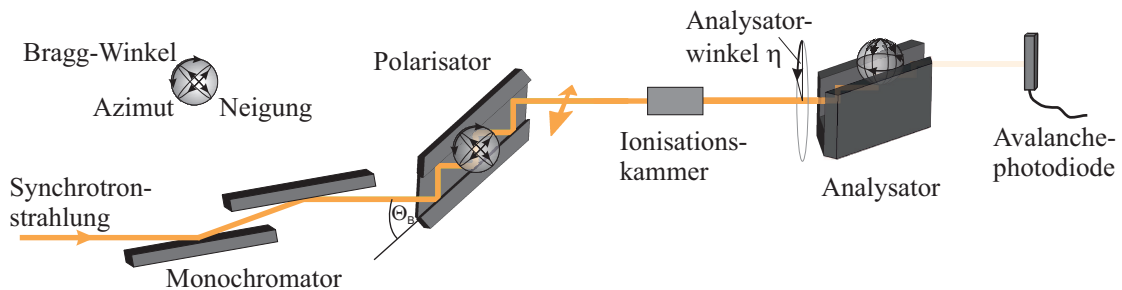


Abbildung 3.2: Prinzipskizze eines Röntgenpolarimeters mit Channel-Cut-Kristallen an einem Synchrotron. Der Analysator befindet sich in dieser Grafik in der Nähe der Auslöschung. Die Kugel innerhalb der Kristalle soll die Freiheitsgrade, die bei der Justage beachtet werden müssen, darstellen.

Kristalls abweichen, zum anderen sollen kleinste Drehungen der Polarisation nachgewiesen werden. Um dies zu erreichen, wurden stabile und präzise Drehteller der Firma Huber im Aufbau eingesetzt.

Zur Polarimetrie gehört die Analyse des Polarisationszustandes eines Strahls beim Durchgang durch eine Probe. Um Änderungen feststellen zu können, muss der Strahl vor der Probe bereits polarisiert sein. Dies kann entweder durch die Verwendung des bereits polarisierten Synchrotronstrahls erfolgen, oder, wenn eine höhere Polarisationsreinheit notwendig ist, durch die Nutzung eines Polarisators vor der Probe. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Channel-Cut-Polarimeters ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Kugel in der Mitte der Kristalle soll die drei Winkelfreiheitsgrade bei der Justage symbolisieren. Zur Analyse des Polarisationszustandes nach dem Polarisator muss der Analysator um den Strahl gedreht werden. Zwei Positionen sind dabei von besonderem Interesse: die Durchlassrichtung, in der die Beugungsebenen beider Kristalle parallel zueinander stehen und die Auslöschung, in der die Beugungsebenen senkrecht zueinander sind. Das Verhältnis aus den Integralen der Reflexionskurven dieser beiden Messungen entspricht gemäß Gleichung 2.45 der Polarisationsreinheit des Polarimeters. Um einzelne Photonen in der Auslöschung zu detektieren, wurde bei den Messungen am Synchrotron mit Avalanche-Photodioden (kurz: APD) gearbeitet. Die Zählrate der verwendeten APDs ist jedoch auf 10^7 Photonen pro Sekunde begrenzt, sodass in der Durchlassrichtung eine Photodiode Verwendung fand, die als Photoelement diente. Ein Abgleich beider Detektoren wurde bei einem geeigneten Analysatorwinkel in der Nähe der Auslöschung durchgeführt.

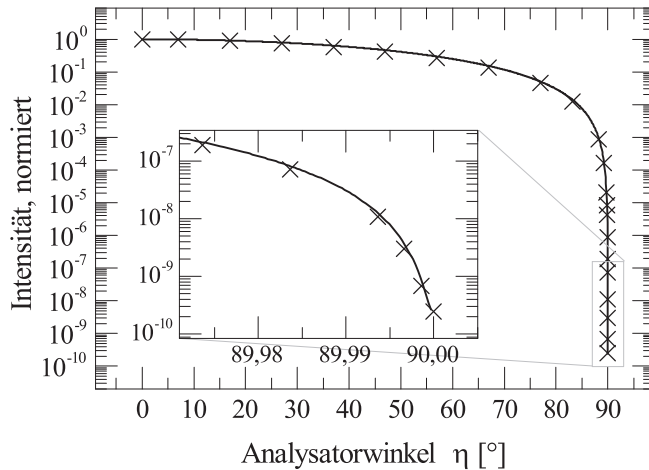


Abbildung 3.3: Unterdrückung der Polarisation durch Drehen des Analysators: Die Messung zeigt die mit Hilfe von Channel-Cuts an der ESRF erhaltene Polarisationsunterdrückung. Es wurden 6 Reflexionen des 400-Reflexes bei einer Photonenergie von 6,457 keV verwendet.

In den Grundlagen wurde gezeigt, wie die kleinsten messbaren Elliptizitäten und Polarisationsdrehungen von der Polarisationsreinheit abhängen. Daher kann nur durch Messung der Reinheit eine Aussage über die Messbarkeit eines die Polarisation ändernden Effekts getroffen werden. Durch die Verwendung von vier Reflexionen innerhalb eines Channel-Cut-Kristalls konnte bei einer Messkampagne an der ESRF bei 6,457 keV eine Reinheit von 1.5×10^{-9} und bei 12,914 keV eine Reinheit von 9.0×10^{-9} gemessen werden [40]. Die Photonenergien wurden so gewählt, dass die Bragg-Bedingung für den 400- bzw. den 800-Reflex und einem Braggwinkel von 45° erfüllt ist. Die Einstellung der Energie erfolgte mit Hilfe eines Monolithen, der so geschnitten war, dass zwei symmetrisch reflektierende Netzebenen einen Winkel von 90° aufweisen. Daher kann eine Reflexion an beiden Ebenen gleichzeitig nur stattfinden, wenn der Braggwinkel an beiden exakt 45° beträgt.

Durch die Erhöhung der Anzahl der Reflexionen auf sechs konnten kürzlich die Reinheiten auf $2,4 \times 10^{-10}$ für 6,457 keV und $5,7 \times 10^{-10}$ für 12,914 keV verbessert werden [11]. Abbildung 3.3 zeigt den Abfall der Intensität, wenn der Analysatorkristall um den gebeugten Strahl, der den Polarisator verlässt, gedreht wird. Die Messpunkte repräsentieren die Integrale der Reflexionskurve an der jeweiligen Analysatorposition η . Durch den starken Abfall der Intensität um mehrere Größenordnungen in der Nähe des Auslöschungswinkels ($\eta = 90^\circ$) ergibt sich in diesem Bereich eine extrem hohe Sensibilität auf kleinste Polarisationsänderungen. Selbst im Bereich eines hundertstel Grads um die Auslöschungsposition herum ändert sich die Intensität um zwei Größenordnungen. Nach Abschnitt 2.3 sind mit diesen Polarimetern Drehungen der Polarisation von weniger als einer Bogensekunde messbar. Dies wurde auch experimentell bestätigt (siehe Abschnitt 4.3).

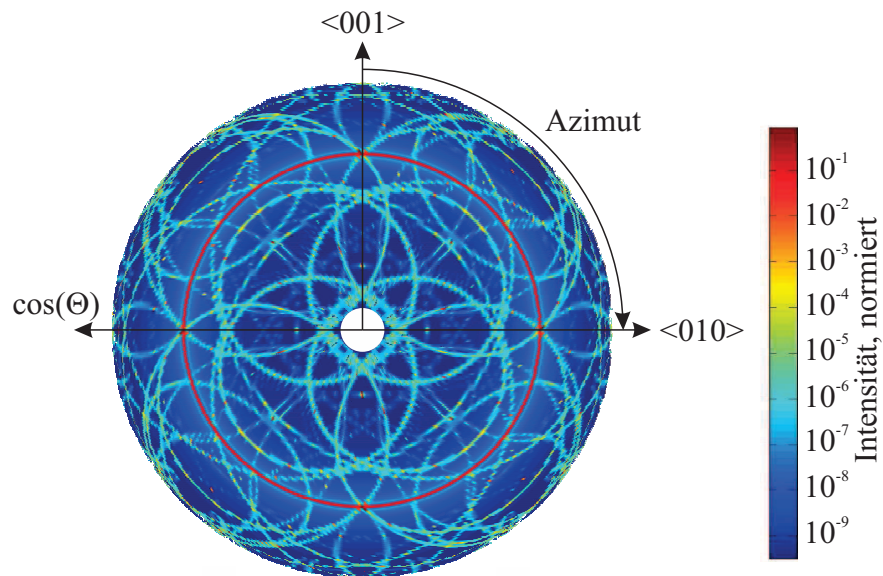


Abbildung 3.4: Berechnung möglicher Reflexe einer 100-Oberfläche für 6,457 keV: Ein den ganzen Kristall umhüllender Detektor würde die in den Farben codierte Intensität bei dem jeweiligen Einfallswinkel und Azimutwinkel messen. Der rote Kreis ist der 400-Reflex.

3.2.2 Der Einfluss von Umweganregungen

Nach theoretischen Überlegungen sollten trotz der Divergenz der Synchrotronstrahlung aufgrund der sechs Reflexionen Polarisationsreinheiten von etwa 10^{-30} möglich sein. Die Reinheit ist hier jedoch nicht mehr von der Abweichung des Braggwinkels von 45° limitiert, sondern wird durch Umweganregungen und andere Effekte beeinflusst. Um den Einfluss von Umweganregungen abzuschätzen, wurde die Polarisationsänderung mit Hilfe des in 2.2.4 beschriebenen Algorithmus berechnet, der die Grundgleichungen der dynamischen Theorie auf ein Eigenwertproblem zurückführt.

Im Folgenden wurde der Einfluss auf den symmetrischen 400-Reflex von Silizium mathematisch untersucht. Die Wellenlänge wurde bei der Berechnung so gewählt, dass $\Theta_B - 45^\circ = 10^{-14}^\circ$ beträgt. In Abbildung 3.4 zeigt sich bei welchen Einfallswinkeln auf den Kristall Reflexe angeregt werden. Dazu wurde in der Simulation sowohl der Einfallswinkel als auch der azimutale Winkel variiert. Der Farbplot gibt die Intensität wieder, die bei den jeweiligen Positionen in einem den kompletten Kristall umhüllenden Detektor gemessen werden würde. Beim Einfallswinkel von 45° ist deutlich der 400-Reflex mit der höchsten Intensität zu erkennen. Daneben existieren zahlreiche Reflexe, deren Kesselkegel den des 400-Reflexes schneiden. Daher wird die Polarisationsreinheit des 400-Reflexes durch diese Reflexe beeinflusst. Abbildung 3.5 zeigt, wie das Verhältnis der beiden Polarisations-

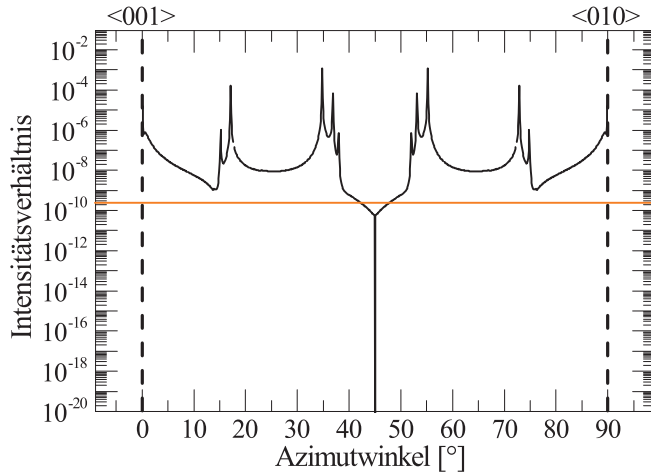


Abbildung 3.5: Polarisationsreinheit des symmetrischen 400-Reflexes in Abhängigkeit von der azimuthalen Orientierung der Oberfläche. Durch Umweganregungen erhält die π -Komponente Energie durch andere Reflexe, vor allem in der Nähe zu diesen. Die orange Linie kennzeichnet die im Experiment gemessene Polarisationsreinheit.

komponenten nach der Reflexion einer senkrecht zur Beugungsebene polarisierten Welle am Kristall über das Azimut variiert. D. h., es wurde die Intensität der π -Komponente ermittelt, die durch Umweganregungen aus der σ -Komponente der einfallenden Welle hervorgeht und diese in Relation zur reflektierten Intensität der σ -Komponente gesetzt. Dies kann als Polarisationsreinheit des Strahls im Polarimeter betrachtet werden. Starke Änderungen sind vor allem bei der Überschneidung mit anderen Reflexen zu erkennen. Aber auch in den Zwischenräumen der Maxima fällt die Reinheit nicht auf Null ab. Eine Ausnahme bildet hier das Azimut von 45° . Durch die Symmetrie des Kristalls existiert hier eine Singularität, da zu jeder reflektierenden Netzebene eine zur Beugungsebene des 400-Reflexes gespiegelte gefunden werden kann. Dadurch löschen sich die Wellenfelder aufgrund destruktiver Interferenz im Kristall aus. Netzebenen deren Normale in einer Ebene mit dem einfallenden Strahl und der Oberflächennormalen liegen, verursachen ebenfalls keine Polarisationsmischung, da für diese die σ -Polarisation dieselbe Richtung aufweist wie die σ -Polarisation des 400-Reflexes.

In der Simulation wurde bei jeder Winkelstellung festgestellt, welche Reflexe sich in der Nähe zum Hauptreflex befinden und deren Ausläufer somit angeregt werden können. Dazu wurde die Abweichung von der Lauebedingung $\lambda^2 \cdot |\vec{K}_0 + \vec{h}|^2 - 1 = \Delta\lambda/\lambda$ berechnet. Nur Reflexe, für die $\Delta\lambda/\lambda \leq 0,5$, wurden in die Berechnung einbezogen, um möglichst viele Reflexe bei möglichst geringem Rechenaufwand einzubeziehen. An jeder azimuthalen Stellung wurde dabei die Rockingkurve für die beiden Polarisationskomponenten berechnet, integriert und ins Verhältnis gesetzt. Die maximale Anzahl an Strahlen, die bei der Berechnung beachtet wurden, betrug 542. Aus Gleichung 2.37 ergibt sich zudem eine weitere Näherung. Hier wurde das Quadrat des Dispersionsparameters ε vernachlässigt, um die Grundgleichungen in einem relativ einfachen Eigenwertproblem lösen

zu können. Dies führt jedoch dazu, dass Reflexe, die den Kristall streifend verlassen oder einen Braggwinkel von 90° aufweisen, zu einer Nichtlösbarkeit des Eigenwertproblems führen. Deshalb wurden die Faktoren γ_h , die weniger als 0.05 betragen, auf 0.05 gesetzt. In den Richtungen $\langle 010 \rangle$ bzw. $\langle 001 \rangle$, bei denen solche Reflexe angeregt werden, führt diese Näherung zu ungenauen Intensitäten. Daher ist in Abbildung 3.5 trotz der Symmetrie des Kristalls eine Asymmetrie erkennbar. In [29, 31, 32, 33] u.a. sind Lösungswege aufgezeigt, um diese Näherung zu umgehen. Beim optimalen Azimut von 45° ist dieser Einfluss aber zu vernachlässigen, da hier keine derartigen Reflexe beitragen. In der dargestellten Berechnung wird zwar nur eine Reflexion angenommen, da jedoch weder Divergenz noch Bandbreite der Strahlung eingeht, kann man diese als Untergrenze ansehen, die für einen 100% polarisierten, monochromatischen und parallelen Strahl erreichbar wäre. Dies bedeutet zudem, dass selbst wenn die ersten fünf Reflexionen im Channel-Cut-Kristall eine unendlich gute Polarisationsreinheit ergeben würden, der letzte Reflex diese entsprechend der Berechnung zerstört. Das Azimut der Kristalle sollte demnach für eine optimale Polarisationsreinheit 45° zu der $\langle 010 \rangle$ - bzw. $\langle 001 \rangle$ -Richtung gewählt werden. Die Kristalle wurden daher entsprechend geschnitten. Im Experiment wurde das Azimut vom Polarisator zudem in kleinen Schritten variiert, um ein Optimum einzustellen.

Aus den Berechnungen zeigt sich, dass theoretisch bessere Reinheiten zu erwarten wären als die gemessenen. Dafür muss allerdings die destruktive Interferenz der Wellenfelder bei einem Azimut von 45° zustande kommen. Wird aus der Berechnung eine der spiegelsymmetrischen Netzebenen gestrichen, z. B. die $\bar{1}13$ -Ebene, deren Maximum des Reflexes immerhin $3,9^\circ$ entfernt liegt, ergibt sich eine Reinheit von $3,2 \times 10^{-10}$, was annähernd der gemessenen Reinheit von $2,4 \times 10^{-10}$ entspricht. Dies bedeutet, dass Effekte existieren, die die destruktive Interferenz der Wellenfelder verhindern. Dies kann durch Verspannungen verursacht werden oder durch die Zerstörung der Kohärenz z. B. durch diffuse Streuung [41]. Diese und andere Effekte werden derzeit noch genauer untersucht.

Für das Polarimeter, das bei einer Photonenenergie von 12,914 keV betrieben wurde, ergibt sich jedoch eine gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen Reinheit und der dynamischen Berechnung der Umweganregungen. Abbildung 3.6 zeigt die Abhängigkeit der Reinheit vom Azimut des Kristalls für den 800-Reflex. Im Gegensatz zum 400-Reflex bei 6,457 keV schneiden wesentlich mehr Reflexe den Kosselkegel des 800-Reflexes (Hier wurde $\Delta\lambda/\lambda \leq 0.1$ gewählt.). Damit sind die Azimutbereiche zwischen den Reflexionen deutlich kleiner. Das für das Sägen des Polarisatorkristalls gewählte Azimut betrug rund 15° , da an dieser Position der Abstand zu benachbarten Reflexen maximal war. Durch

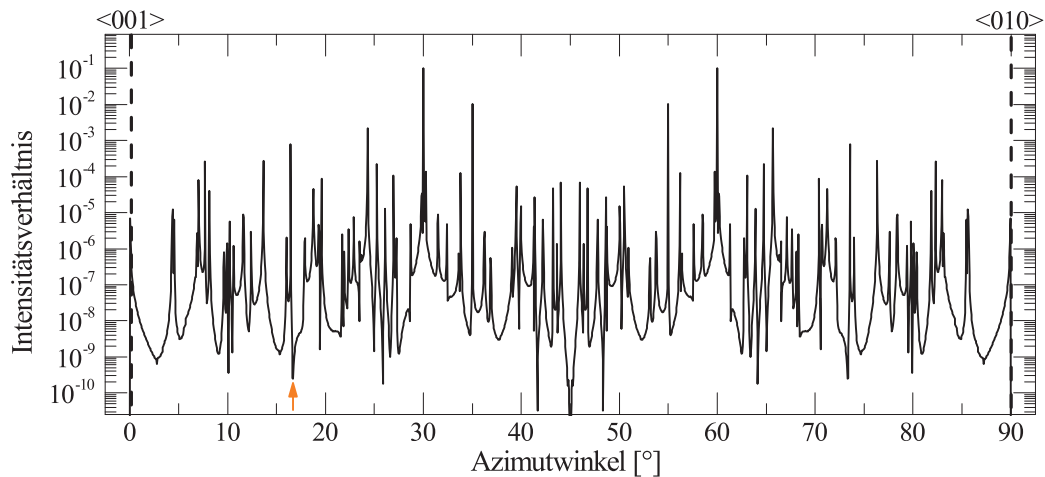


Abbildung 3.6: Polarisationsreinheit des symmetrischen 800-Reflexes in Abhängigkeit von der azimutalen Orientierung der Oberfläche. Das in der Messung gewählte Azimut des Polarisators ist durch einen orangen Pfeil gekennzeichnet.

die Variation des Azimuts wurde im Experiment vermutlich die Messung der Reinheit bei einem Winkel von etwa $16,7^\circ$ durchgeführt, das nächstgelegene Minimum in der Berechnung. An dieser Position ergibt sich eine Polarisationsreinheit basierend auf den Integralen der Rockingkurven von $2,6 \times 10^{-10}$. Das Azimut des Analysators wurde hingegen wie beim 400-Reflex auf 45° eingestellt. Die gemessene Reinheit von $(5,7 \pm 2,1) \times 10^{-10}$ kann daher auf den Einfluss von Umweganregungen bei der Reflexion am Polarisator zurückgeführt werden. Die geringe Diskrepanz zwischen den Reinheiten kann auf die in der Rechnung gemachten Annahmen wie Parallelität und Monochromasie zurückgeführt werden. Gerade im Bereich kürzerer Wellenlängen, bei denen der Winkelabstand zwischen den Reflexen gering ist, stellen Umweganregungen somit ein fundamentales Limit der Röntgenpolarimetrie dar.

3.2.3 Experimente an einer Laborquelle

Channel-Cut-Kristalle können auch in Experimenten, bei denen die Wellenlänge festgelegt ist, zur Reinheitserhöhung genutzt werden. Ein Beispiel dafür ist Polarimetrie an Röntgenröhren, bei denen die charakteristische Strahlung des Anodenmaterials genutzt wird. Durch die Verwendung des 333-Reflexes können beispielsweise Polarisatoren für Kupfer- K_α -Strahlung hergestellt werden, bei denen der Braggwinkel etwa $47,5^\circ$ beträgt. Für eine Reflexion würde man theoretisch eine Reinheit von 0,06 erwarten, die sich durch vier Reflexionen im Channel-Cut auf $5,4 \times 10^{-4}$ verbessern würde. Experimentell wurde

dieser Wert an einer konventionellen Laborröntgenröhre bestätigt [39], wobei die geringe Intensität in der Auslöschungsposition einen hohen Messfehler verursachte. Zur genaueren Bestimmung der Reinheit wurde das Experiment an der Drehanodenröntgenanlage wiederholt. Hierbei ergab sich eine Reinheit von $5,3(4) \times 10^{-4}$, die gut mit dem vorherigen Experiment und der Theorie übereinstimmt. Durch die Kollimierung der Strahlung an dieser Röntgenanlage können in der Auslöschung auf dem Maximum der Rockingkurve noch rund zehn Photonen pro Sekunde gemessen werden. Während nach Gleichung 2.50 Polarisationsdrehungen von $0,2^\circ$ bei einer Integationszeit von 100 Sekunden pro Messpunkt detektiert werden können, ermöglicht diese hohe Reinheit die Messung von induzierten Elliptizitäten bzw. Depolarisationen in der Größenordnung von 10^{-4} . Damit ist es möglich, solch kleine Effekte auch an Laborröntgenquellen zu messen.

Ein weiteres Beispiel für ein Experiment, in dem eine vorgegebene Wellenlänge den experimentellen Rahmen bestimmt, ist die Mößbauer-Spektroskopie an Synchrotronanlagen, wo die Wellenlänge durch die Energie des nuklearen Übergangs festgelegt ist. Eine ausführliche Beschreibung derartiger Experimente folgt in Kapitel 5.

3.3 Polarimetrie unter Nutzung des Borrmann-Effektes

Aufgrund der Bedingung $\Theta \approx 45^\circ$ ist die Anwendung von Channel-Cut-Kristallen auf bestimmte Wellenlängenbereiche beschränkt. Abbildung 3.7 zeigt die Abhängigkeit der theoretischen Polarisationsreinheit eines 6-Reflexions-Channel-Cuts aus Silizium über der Photonenenergie für die jeweils möglichen Reflexe. Hierbei wurde die Betrachtung von Umwegenregungen vernachlässigt. Ein Großteil der Energien kann durch die Wahl eines geeigneten Reflexes abgedeckt werden. In den Bereichen um 7500 bzw. um 8700 eV existieren für Silizium jedoch keine Reflexe, deren Braggwinkel in der Nähe von 45° liegen. Eine Möglichkeit der Abhilfe bietet der Borrmann-Effekt. Durch die hohe Anzahl an Streueignissen, die ein Photon im Kristall erfährt, erfolgt die Schwächung der π -Komponente nicht mehr mit $\cos(2\Theta_B)$, sondern exponentiell. Diese Möglichkeit der Erzeugung und Analyse von polarisierter Röntgenstrahlung wurde erstmals 1961 von Cole *et al.* [13] untersucht. Damals spielte die Reinheit der erzeugten linearen Polarisation allerdings nur eine untergeordnete Rolle. Aus den präsentierten Daten lässt sich jedoch eine Polarisationsreinheit von unter einem Prozent ableiten. Staudenmann *et al.* [42] nutzen diese Technik, um den Polarisationszustand nach einem Graphitmonochromator zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die möglichen Polarisationsreinheiten an einer Laborquelle und einem Synchrotron genauer analysiert. Zudem ergibt sich durch die Verwendung der Kristalle in Transmission eine Möglichkeit, die ersten drei Stokesparameter durch eine einzige Messung zu erhalten.

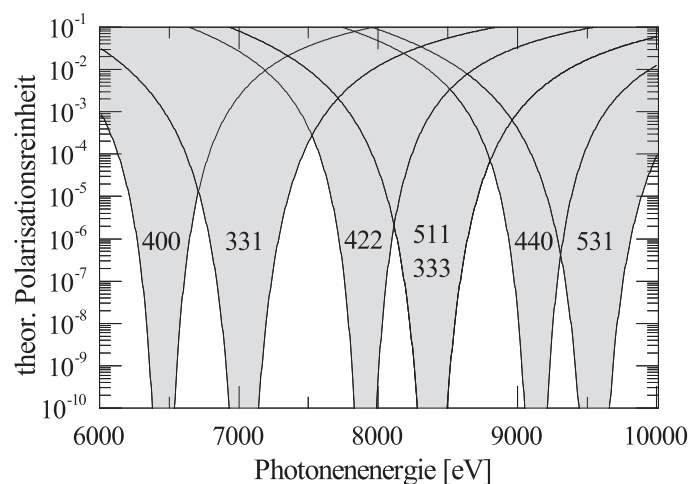


Abbildung 3.7: Theoretische Polarisationsreinheiten, die mit einem 6-Reflexions-Channel-Cut-Kristall erreichbar wären, in Abhängigkeit der Photonenenergie für verschiedene Kristallreflexe.

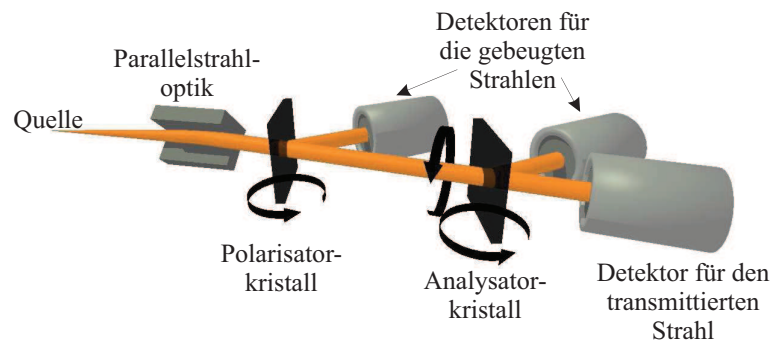


Abbildung 3.8: Prinzipskizze des Versuchsaufbaus zur Röntgenpolarimetrie mittels des Bormanneffektes. Die Messung wurde am Drehanodensystem durchgeführt, dessen Strahlung durch eine Röntgenoptik parallelisiert wurde. Sowohl der gebeugte als auch der transmittierte Strahl des Analysators wurden zur Polarisationsuntersuchung verwendet.

3.3.1 Untersuchungen an einer Laborquelle

Für die experimentelle Analyse des Borrmann-Effektes für die Präzisionsröntgenpolarimetrie wurden Siliziumkristalle verschiedener Dicken untersucht: 1,3 mm, 2 mm und 4 mm. Die Kristalle wurden aus einem zuvor orientierten Kristall geschnitten, um einen möglichst geringen Verschnitt der Oberfläche zu der (001)-Netzebene zu erhalten. Jedes Kristallplättchen wurde anschließend geteilt, um ein Polarisator-Analysator-Paar zu erhalten. Da durch das Sägen die Oberfläche der Kristalle gestört wird, wurden die Plättchen in einem Säurebad geätzt. Die Messung der Reinheit erfolgte am Mikrofokusdrehanodenröntgensystem.

Bei den 1,3 und 2 mm dicken Kristallpaaren diente ein Kristall als Analysator und ein Kristall als Polarisator. Abbildung 3.8 zeigt eine Skizze des Versuchsaufbaus. Für den 4 mm dicken Kristall wurden jedoch zwei Germaniumkristalle als Polarisator verwendet, um die Intensität der Strahlung auf den Analysatorkristall zu erhöhen. Da der Strahlversatz bei der Verwendung des Borrmann-Effektes wesentlich kleiner ist als bei Channel-Cut-Kristallen, kann zur Vereinfachung der Justage erst der Analysator eingestellt werden. Durch den höheren Fluss sowie der aufgrund der Divergenz verbreiterten Transmissions- und Reflexionskurve kann der gesuchte Reflex schneller gefunden werden. Da zur transmittierten Intensität verschiedene Reflexe beitragen können, bietet bei Röntgenquellen mit mehreren Linien die Dispersionsrichtung zudem einen Hinweis auf den richtigen Reflex. Abbildung 3.9 zeigt eine Messung der transmittierten Intensität, bei der neben dem gewünschten Reflex (hier der 220-Reflex) noch weitere ähnlich starke Reflexe auftreten können. Während beim 220-Reflex die $K_{\alpha 2}$ -Linie im Vergleich zur

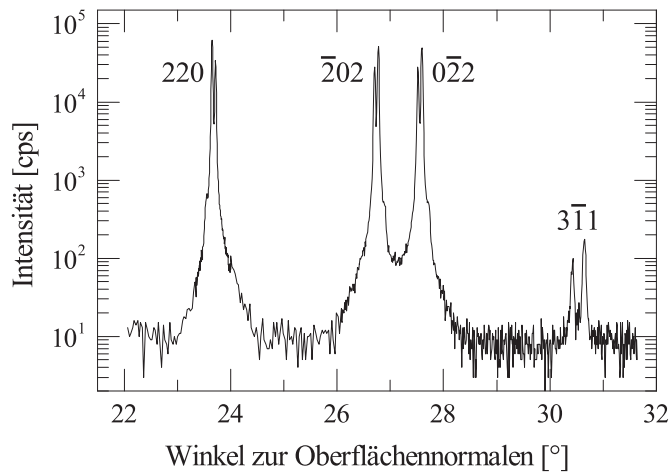


Abbildung 3.9: Transmittierte Intensität eines 1,3 mm dicken Siliziumkristalls mit 001-Oberfläche an der Drehanodenröntgenanlage mit Parallelstrahl-optik: Durch Variation des Einfallswinkels kommt es zum Borrmann-Effekt bei verschiedenen Reflexen. Die Beiträge zeigen jeweils das Doublet der Kupfer- K_{α} -Strahlung.

$K_{\alpha 1}$ -Linie bei größeren Winkeln liegt, ist dies bei den drei anderen nicht der Fall. Dadurch können diese im Zweifel ausgeschlossen werden. Vor allem bei kürzeren Wellenlängen, bei denen der Winkelabstand zwischen den Reflexen kleiner wird, kann das die Justage vereinfachen.

Da anomal transmittierter als auch gebeugter Strahl eines Reflexes einen ähnlichen Kurvenverlauf besitzen, kann der gebeugte Strahl des Polarisators als Monitor für die Intensität dienen. Dies ermöglicht eine stetige Kontrolle der Justage des Polarisators, ohne dass ein Detektor, der die Polarisation oder Intensität beeinflussen könnte, im Polarimeter platziert werden muss. Bei der Messung der Polarisationsreinheit der 4 mm dicken Kristalle konnte dieses Verfahren nicht angewendet werden. Hier wurden zwei Germaniumkristalle in (n,-n)-Stellung¹ mit dem symmetrischen 333-Braggreflex als Polarisator verwendet. Die theoretisch zu erwartende Reinheit des Polarisationszustandes der Germaniumpolarisatoren von 4×10^{-10} ist besser als für einen 4 mm dicken Siliziumkristall in Transmissionsgeometrie von $1,1 \times 10^{-8}$, wodurch die Reinheit des 4 mm dicken Analysatorkristalls bestimmt werden kann. Die Intensität hinter dem Polarisator ist durch die breitere Rockingkurve und das hohe Reflexionsvermögen der Germaniumkristalle deutlich größer, wodurch eine Messung der Reinheit dieser dicken Kristalle am Drehanodengenerator erst ermöglicht wird.

Zur Analyse der Polarisationsreinheit wurde der Analysatorkristall wie bei den Channel-Cut-Kristallen um die Achse des einfallenden Strahls gedreht. Es wurde dabei an jeder Position durch Rotation des Kristalls um eine Achse senkrecht zum Strahl eine Kurve des transmittierten und des gebeugten Strahls gemessen und integriert. Für die drei Dicken

¹Die Bezeichnung (n,-n) gibt für einen Doppelkristallaufbau an, dass an beiden Kristallen ein Reflex gleicher Ordnung verwendet wird und die Netzebenen zudem parallel zueinander stehen.

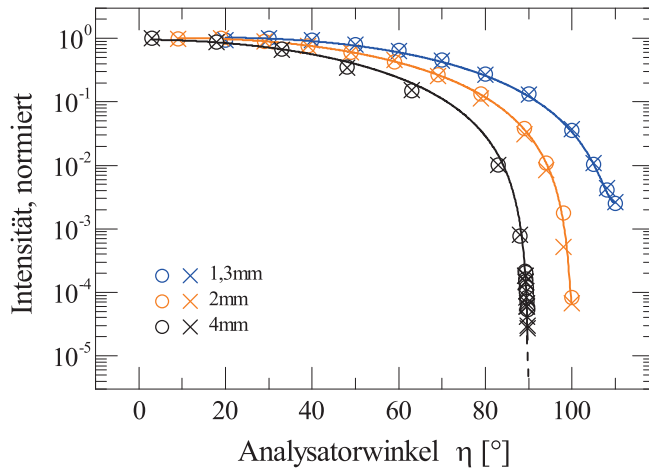


Abbildung 3.10: Unterdrückung der Polarisation durch Drehen des Analysatorkristalls um die Strahlachse für den transmittierten (\times) und den gebeugten Strahl (\circ). Für die Messungen wurden verschiedene dicke Siliziumkristalle im symmetrischen Lauefall (220-Reflex) mit Kupfer- K_{α} -Strahlung untersucht. Die zu den jeweiligen Dicken gehörenden Messdaten sind der Übersicht wegen jeweils um 10° verschoben und wurden durch Gleichung 2.46 angepasst (durchgezogene Linien).

sind die daraus erhaltenen Auslöschungskurven in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Werte sind jeweils durch den Wert bei 0° dividiert, um die Reinheiten besser vergleichen zu können. Tabelle 3.1 zeigt die gemessenen Reinheiten und vergleicht diese mit den aus der dynamischen Theorie berechneten. Die kleinen Abweichungen von experimentellen und theoretischen Werten bei den 1,3 und 2 mm dicken Kristallen kann durch die Variation der Dicke über die Oberfläche und die geänderte Struktur des Kristalls aufgrund der leichten Dotierung mit Bor verursacht sein. Die gemessenen Polarisationsreinheiten von $1,5 \times 10^{-5}$ des 4 mm dicken Analysatorkristalls können nur als obere Grenze verstanden werden. In Parallelstellung von Polarisator und Analysator konnten nur 700 Photonen pro Sekunde im Maximum der Transmissionskurve detektiert werden. Die in Auslöschung zu erwartende sehr kleine Zählrate war zudem durch eine Dunkelrate der verwendeten Szintillationsdetektoren von etwa 0,1 Ereignissen pro Sekunde überlagert. Zur Messung wurde

Dicke	Experiment		Theorie	
	transmittiert	gebeugt	transmittiert	gebeugt
1,3 mm	$2,7(1) \times 10^{-3}$	$2,5(1) \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$
2 mm	$7(2) \times 10^{-5}$	$8(1) \times 10^{-5}$	$9,7 \times 10^{-5}$	$9,3 \times 10^{-5}$
4 mm	$< 1,5 \times 10^{-5}$	$< 1,5 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-8}$

Tabelle 3.1: Experimentelle und theoretische Polarisationsreinheit für verschiedene Kristalldicken des Analysatorkristalls und Kupfer- K_{α} -Strahlung.

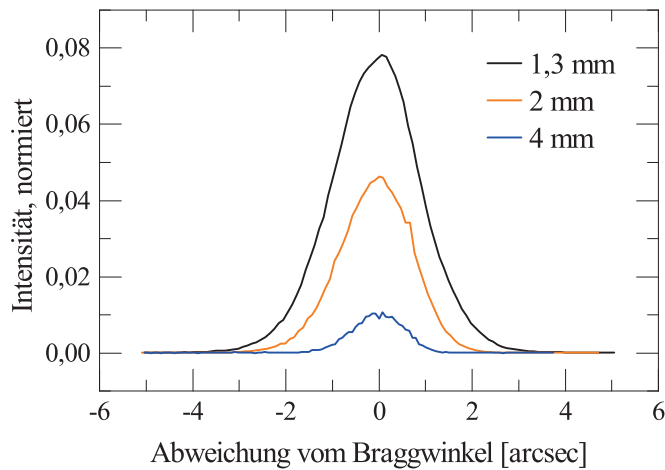


Abbildung 3.11: Transmissionskurven des Analysatorkristalls aufgrund des Borrmann-Effektes für verschiedene Kristalldicken. Es fand der 220-Reflex von Silizium mit Kupfer- K_{α} -Strahlung und einer 001-Kristallobfläche Verwendung. Jeweils zwei gleich dicke Kristalle befanden sich in einer (n,-n)-Doppelkristall-Anordnung in Transmission.

die Auslöschungskurve mehrfach gemessen und statistisch ausgewertet. Die Reinheit von $1,5 \times 10^{-5}$ ist daher eine Grenze, die durch den statistischen Fehler festgelegt wurde. Nichtsdestoweniger stellt die Polarisationsreinheit von rund 10^{-5} eine Verbesserung von drei Größenordnungen zu bisherigen Experimenten dar [13] und zeigt, dass sowohl der Borrmann-Effekt als auch Laborröntgenquellen für Präzisionspolarimetrie genutzt werden können.

Von besonderem Interesse für die Anwendung des Polarimeters ist die Transmission des Aufbaus. Stehen Polarisatorkristall und Analysator parallel zueinander, entspricht der Aufbau einem Doppelkristalldiffraktometer in (n,-n)-Stellung, jedoch in Transmissionsgeometrie. Dadurch lässt sich die Transmission der anomal transmittierten Strahlen messen. Da die zu erwartenden Breiten der Kurven im Bereich um eine Bogensekunde liegen, wurde zur genauen Vermessung ein Drehteller mit Piezosteller verwendet. Abbildung 3.11 zeigt die gemessenen Kurven aus denen sich die in Tabelle 3.2 gezeigten

	Experiment			Theorie		
	integr. Trans.	HWB	max. Trans.	integr. Trans.	HWB	max. Trans.
Dicke	in μrad	in arcsec	in %	in μrad	in arcsec	in %
1,3 mm	0,90	2,2	7,8	0,91	2,0	9,7
2 mm	0,42	1,8	4,6	0,50	1,6	6,4
4 mm	0,07	1,3	1,1	0,12	1,1	2,1

Tabelle 3.2: Experimentelle und theoretische Parameter der Doppelkristallkurven aus Abbildung 3.11 für verschiedene Kristalldicken und Kupfer- K_{α} -Strahlung.

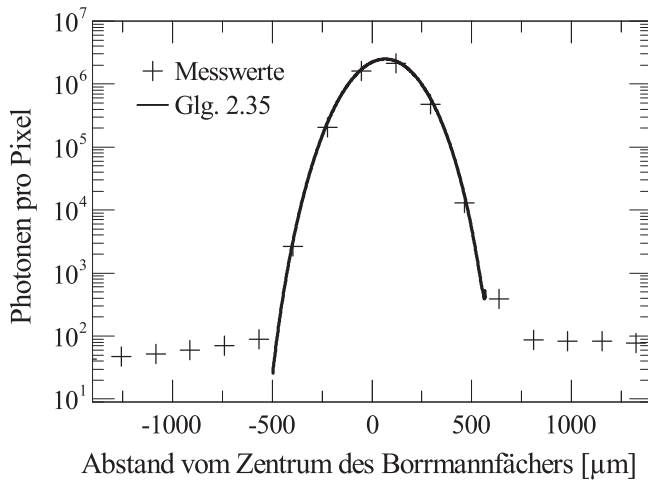


Abbildung 3.12: Verbreiterung eines $100\ \mu\text{m}$ breiten Strahls beim Durchgang durch einen $1,3\ \text{mm}$ dicken Siliziumkristall. Dies wurde mit Hilfe eines Pixel-Detektors hinter dem Kristall gemessen. Aufgrund der Beugung im Kristall breiten sich die Wellen in diesem fächerartig aus, was zur Verbreiterung führt.

Daten für die integrierte, transmittierte Intensität, die Halbwertsbreite und die maximale Transmission ergeben. Vergleichend sind die Daten aus theoretischen Berechnungen gegenübergestellt. Während die Halbwertsbreiten in etwa den theoretischen Erwartungen entsprechen, liegen die gemessenen maximalen Intensitäten deutlich unter den Berechnungen. Daher sind, vor allem bei den $2\ \text{mm}$ und $4\ \text{mm}$ dicken Kristallen, auch die integrierten Intensitäten unter den Erwartungen. Die Ursache ist die hohe Empfindlichkeit des Borrmann-Effektes auf die Suszeptibilität. Diese kann sich zwischen Experiment und Theorie zum einen durch die leichte Dotierung des verwendeten Siliziums mit Bor unterscheiden. Zum anderen sorgen auch Verspannungen im Kristall für eine verminderte Transmission. Diese Einflüsse werden stärker, je dicker der Kristall wird, was auch aus den Messdaten ersichtlich ist. Für die experimentelle Planung heißt das, dass ein Kompromiss zwischen hoher Polarisationsreinheit und Transmission gefunden werden muss.

Wie in den Grundlagen beschrieben, kommt es aufgrund der Beugung im Kristall zur Auffächerung der Wellenfelder. Dies führt zu einer Verbreiterung des Strahls beim Durchgang durch diese Kristalle. Um diesen Einfluss zu prüfen, wurde ein $1,3\ \text{mm}$ dicker Siliziumkristall an der Drehanodenanlage untersucht. Der auf den Kristall treffende Röntgenstrahl wurde dazu mit Hilfe einer Blende auf $100\ \mu\text{m}$ in der Beugungsebene verkleinert. Der im Kristall gebrochene, transmittierte Strahl wurde durch einen ortsauflösenden Detektor PILATUS 100K erfasst. Dessen Pixel hatten eine Ausdehnung von $172\ \mu\text{m}$ und waren somit größer als der auf $100\ \mu\text{m}$ abgeblendete Strahl. In Abbildung 3.12 ist das Profil der im Detektor gemessenen Intensität entlang der Beugungsebene des Kristalls dargestellt. Zu erkennen ist die Auffächerung des Strahls auf eine Gesamtlänge von $2 \tan(2\Theta_B) \cdot 1,3\ \text{mm} = 1,1\ \text{mm}$ mit einer Halbwertsbreite von $0,3\ \text{mm}$. Die Messdaten

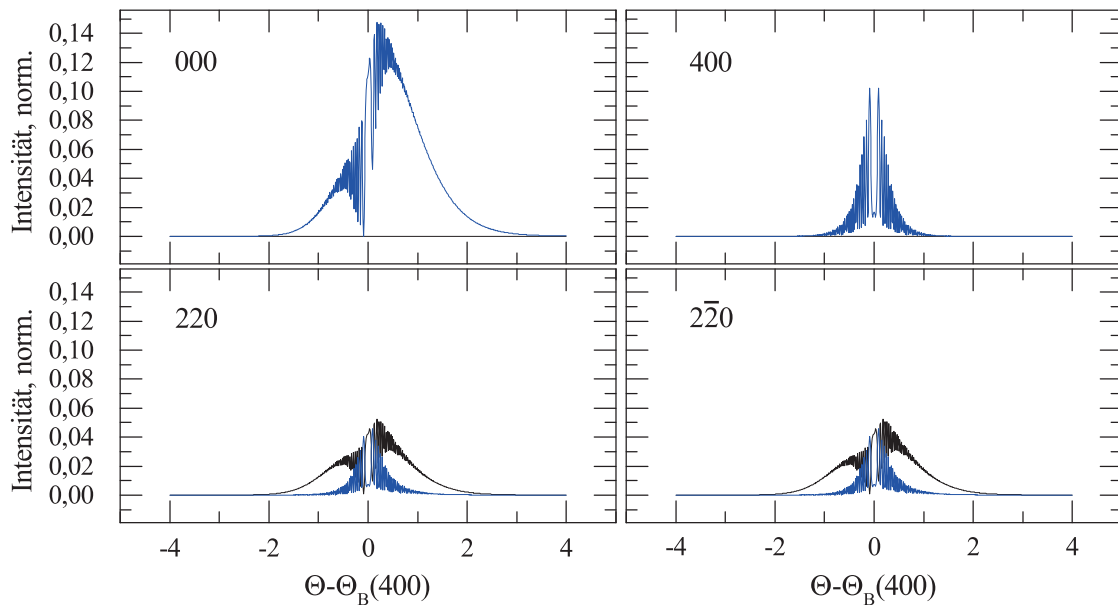


Abbildung 3.13: Im Vierstrahlfall ergibt sich im 400-Reflex sowie im transmittierten Strahl (000) eine messbare Intensität auch wenn der einfallende Strahl in der Beugungsebene des 400-Reflexes polarisiert ist, da durch Umweganregung Energie aus den beiden anderen Reflexen übertragen wird. Die berechneten Kurven zeigen die σ -Polarisation des jeweiligen Strahls in schwarz und die π -Polarisation in blau. Kristalldicke: 2 mm.

werden sehr gut durch Gleichung 2.35 wiedergegeben, die dieses Phänomen theoretisch beschreibt. Bei der Abbildung von Proben, die sich innerhalb eines auf den Borrmann-effekt beruhenden Polarimeters befinden, muss daher beachtet werden, dass es zu dieser Verbreiterung in der Beugungsebene der Kristalle kommt. Befinden sich Polarisator und Analysator in gekreuzter Position, so kommt es in zwei senkrechten Ebenen zu dieser Aufweitung des Strahls. Bei Experimenten, die keine Abbildung der Proben erfordern und bei denen der Strahldurchmesser im Bereich von Millimetern liegt, kann dieser Effekt jedoch vernachlässigt werden.

3.3.2 Polarisationsanalyse im Vierstrahlfall

Eine weitere Möglichkeit, die durch den Borrmann-Effekt geboten wird, ist die Analyse der Polarisation mittels Mehrstrahlfall. Dreht man das Azimut des Analysatorkristalls um 45° , so kann der $000,220,2\bar{2}0,400$ -Vierstrahlfall angeregt werden. In diesem Fall hat der einfallende Strahl einen Winkel von $\Theta = 34,6^\circ$ zur Oberflächennormalen. Dieser Winkel entspricht dem Braggwinkel des 400-Reflexes. Stellt man einen Detektor in den reflektierten Strahl des jeweiligen Reflexes, kann die Intensität in drei Streuebe-

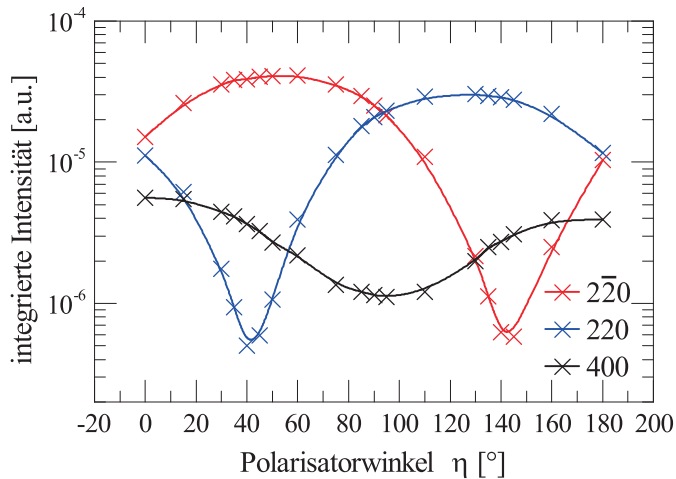


Abbildung 3.14: Messung der Polarisationsreinheit im Vierstrahlfall, bei dem die Braggbedingung für alle drei Reflexe gleichzeitig erfüllt ist. Durch Umweganregungen ergeben sich keine hohen Polarisationsreinheiten. Kristalldicke: 2 mm, Kupfer- K_{α} -Strahlung.

nen gleichzeitig analysiert werden. Im Gegensatz zum Winkel zwischen den Netzebenen ist der Winkel zwischen den Streuebenen nicht 45° und 90° . Durch die Drehung des Kristalls um den Winkel Θ muss die Projektion der Netzebenennormalen auf eine Ebene senkrecht zum einfallenden Strahl betrachtet werden, wodurch sich ein Winkel von $\xi = 2 \arctan(1/\cos\Theta) = 101^{\circ}$ zwischen 220 und $\bar{2}20$ und $\xi/2 = 50,5^{\circ}$ zwischen 220 und 400 ergibt. Da die Polarisationsrichtung des einfallenden Strahls unterschiedliche Winkel mit den Beugungsebenen einschließt, sollte durch die Messung der Intensitäten hinter dem Strahl der genaue Polarisationszustand ermittelt werden können. Jedoch sind die Wellenfelder im Kristallinneren miteinander gekoppelt, wenn man die Bedingung für den Vierstrahlfall exakt erfüllt. Durch Umweganregungen ist beispielsweise die Intensität im 400 -Reflex ähnlich hoch wie in den anderen beiden, auch wenn die Polarisation des einfallenden Strahls in der Beugungsebene des 400 -Reflexes liegt. Die berechneten Intensitätsverläufe in Abbildung 3.13 verdeutlichen dies. Hier wurde angenommen, dass der einfallende Strahl parallel zur Beugungsebene des 400 -Reflexes polarisiert ist, wodurch die zum 220 - und zum $\bar{2}20$ -Reflex gehörenden Wellenfelder eine π - und eine σ -Komponente erhalten. Durch Umweganregungen erhält die π -Komponente des 400 -Reflexes einen erheblichen Anteil an Intensität. Experimentell bedeutet dies, dass keine hohe Polarisationsreinheit erzielt werden kann. Dies wurde überprüft, indem drei Szintillationszähler auf die Strahlen der Reflexe gerichtet wurden. Um unterschiedliche Polarisationswinkel zu analysieren, wurde diesmal nicht der Analysator sondern der Polarisator um die Strahlachse gedreht. Dies verhindert, dass sich die Position des exakten Überlagerns der drei Reflexe verstellt. In Abbildung 3.14 sind die Intensitäten für unterschiedliche Polarisatorwinkel dargestellt. Deutlich ist die jeweilige Polarisationsreinheit von weniger als zwei Größenordnungen zu erkennen. Theoretisch ist eine noch schlechtere Reinheit

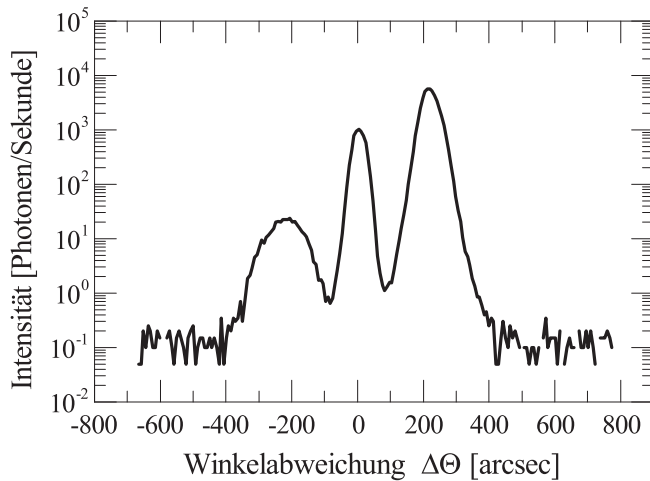


Abbildung 3.15: Durch leichte Verstellung des Azimuts können im Vierstrahlfall drei Maxima in der Transmissionskurve gemessen werden, die den drei Reflexen zugeordnet werden können. Kristalldicke: 1,3 mm, Kupfer- K_{α} -Strahlung. Die Linien sind Spline-Interpolationen der Messdaten.

zu erwarten. Durch die Divergenz und Dispersion des Röntgenstrahls unterscheiden sich jedoch die Winkel und Wellenlängen der auf den Kristall treffenden Strahlen minimal, sodass der Mehrstrahlfall nicht für alle Strahlen exakt erfüllt wird und eine leichte Verbesserung der Polarisationsreinheit zustande kommt. Der Einfluss der Dispersion ist daran zu erkennen, dass sich die Intensitäten in den beiden Durchlassrichtungen des 400-Reflexes bei 0° und 180° unterscheiden. Die Intensitäten in Abbildung 3.14 sind die Integrale der gemessenen Intensitätskurven, wenn der Kristall um den Winkel Θ gedreht wird. Aus den gemessenen Intensitäten kann zwar auf den Polarisationszustand des einfallenden Lichtes geschlossen werden, für Präzisionspolarimetrie ist diese Methode allerdings ungeeignet.

Dreht man jedoch das Azimut des Kristalls um Bruchteile eines Grads vom exakten Vierstrahlfall weg, so koppeln die Wellenfelder nicht mehr miteinander und drei getrennte Kurven tragen zur anomalen Transmission bei. Wird der Kristall in dieser azimutalen Stellung um den Braggwinkel des 400-Reflexes gedreht, ergibt sich beispielsweise die in Abbildung 3.15 dargestellte Transmissionskurve. Aus den Integralen der jeweiligen Beiträge kann der Polarisationszustand der Strahlung ermittelt werden. Experimentell wurde dies realisiert, indem der Analysator um den vom Polarisator kommenden Strahl gedreht und an der jeweiligen Position die Transmissionskurve gemessen wurde. Abbildung 3.16 zeigt das Verhalten der Integrale der einzelnen Beiträge über den Winkel des Analysators. Dazu wurde die Transmissionskurve durch die Summe dreier Gaußfunktionen angepasst. Die Polarisationsreinheit der Beiträge der einzelnen Reflexe ist mit denen im Zweistrahlfall vergleichbar. Da sich für jede Winkelposition des Analysatorkreises die Verhältnisse zwischen den integrierten Intensitäten unterscheiden, kann mit Hilfe einer einzigen Messung der Polarisationszustand ermittelt werden. Dieser lässt sich durch die Stokesparameter ausdrücken. Für diese gilt:

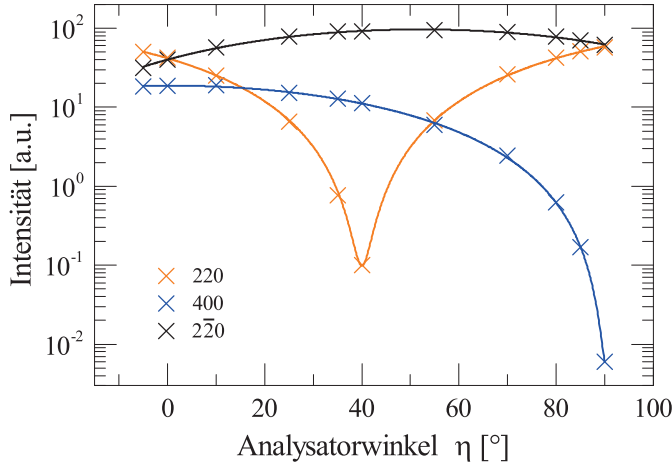


Abbildung 3.16: Analyse der Polarisation mit Hilfe des Borrmann-Effektes dreier Reflexe. Die Kurven zeigen den Verlauf der jeweiligen Beiträge zur transmittierten Intensität, wenn der Analysator um den Strahl des Polarisators gedreht wird. Kristalldicke: 1,3 mm, Kupfer- K_{α} -Strahlung. Die Linien sind Anpassungen der Messdaten mit Hilfe von Gleichung 2.46.

$$S_0 = \frac{I_{220} + I_{2\bar{2}0} - 2BI_{400} \cos(\xi)}{2 \sin(\xi/2)^2}, \quad (3.3)$$

$$S_1 = \frac{I_{220} + I_{2\bar{2}0} - 2BI_{400}}{I_{220} + I_{2\bar{2}0} - 2BI_{400} \cos(\xi)} \quad (3.4)$$

und

$$S_2 = \frac{(I_{2\bar{2}0} - I_{220}) \tan(\xi/2)}{I_{220} + I_{2\bar{2}0} - 2BI_{400} \cos(\xi)}. \quad (3.5)$$

Hierbei repräsentieren I_{400} , I_{220} und $I_{2\bar{2}0}$ die integrierten Intensitäten des jeweiligen Beitrags zur Transmission und ξ wieder den Winkel zwischen der Projektion der Netzebenen. Der Unterschied zwischen dem Absorptionskoeffizienten der anomalen Transmission des 400-Reflexes im Vergleich zu den anderen beiden Reflexen wird durch den Faktor B ausgeglichen. Dieser kann theoretisch oder experimentell bestimmt werden. Letzteres kann beispielsweise mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse der Maxima erfolgen. In dem hier behandelten Fall ergibt sich experimentell der Faktor $B = 5.4$ und $B = 5.5$ nach der dynamischen Theorie. Mit Hilfe der Stokesparameter kann nicht nur zwischen linearer, elliptischer und zirkularer Polarisation unterschieden werden, es ist zudem möglich, den Winkel des linear polarisierten Lichtes bzw. die Hauptachse des elliptisch polarisierten Lichtes zu bestimmen. Im Falle von annähernd linearer Polarisation kann durch Drehen des Analysators in die Nähe der Auslöschungsposition eines Reflexes die Elliptizität und der Polarisationswinkel genauso präzise ermittelt werden, wie im Zweistrahlfall. Dadurch ist diese Methode gut geeignet, um Änderungen der Polarisation im Bereich von Bogen-

sekunden bis hin zu Grad zu messen. Die Unterscheidung des Drehsinns von zirkular polarisierter Strahlung kann jedoch nicht erfolgen.

3.3.3 Messungen mit Synchrotronstrahlung

Da die messbare Polarisationsreinheit an Röntgenröhren durch den Fluss begrenzt ist, wurde ein auf dem Borrmann-Effekt beruhendes Polarimeter auch am Synchrotron untersucht. Die Messungen erfolgten an der Strahllinie ID06 der ESRF. Als Photonenenergie wurde 9,853 keV gewählt. Dieser Energiebereich ist daher interessant, da für hohe Reinheiten Kristalldicken von rund einem Zentimeter verwendet werden müssen. Somit zeigt sich der Borrmann-Effekt nur in sehr guten Kristallen mit wenig Verspannungen. Mit der Messung wurde damit gezeigt, dass Polarimetrie mittels des Borrmann-Effektes auch bei Photonenenergien im Bereich von fast 10 keV möglich ist. Die im Experiment verwendeten Kristalle waren einseitig polierte Siliziumstücke mit einer Dicke von 11,7 mm und einer 001-Oberfläche. Der Braggwinkel des 220-Reflexes betrug bei der gewählten Photonenenergie $19,1^\circ$. Durch die Brechung des Röntgenstrahls im Kristall ergab sich daher ein Strahlversatz von 3,8 mm. Auch bei diesem Experiment wurde durch die Drehung des Analysatorkristalls um den Strahl die Polarisationsreinheit bestimmt. Die Integrale der Transmissionskurven für verschiedene Winkel des Analysators zeigen den in Abbildung 3.17 dargestellten Verlauf. In der 90° -Position des Analysators konnte jedoch auch bei einer Integrationszeit von 100 Sekunden pro Messpunkt kein Signal über dem Untergrundrauschen festgestellt werden, sodass in diesem Experiment ebenfalls eine obere Schranke der Reinheit angegeben werden kann. Die Reinheit dieses Polarimeters ist somit besser als $2,8 \times 10^{-6}$. Dies ist eine weitere Verbesserung der Polarisationsreinheit von Polarimetern,

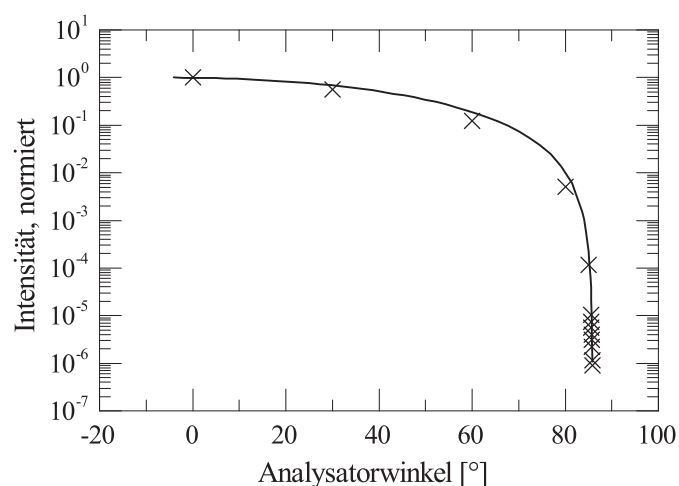


Abbildung 3.17: Ermittlung der Polarisationsreinheit eines auf dem Borrmann-Effekt beruhenden Polarimeters an der ESRF. Hierbei wurden 11,7 mm dicke Siliziumkristalle als Polarisatoren bei einer Photonenenergie von rund 9,9 keV und einem Braggwinkel von $19,1^\circ$ untersucht.

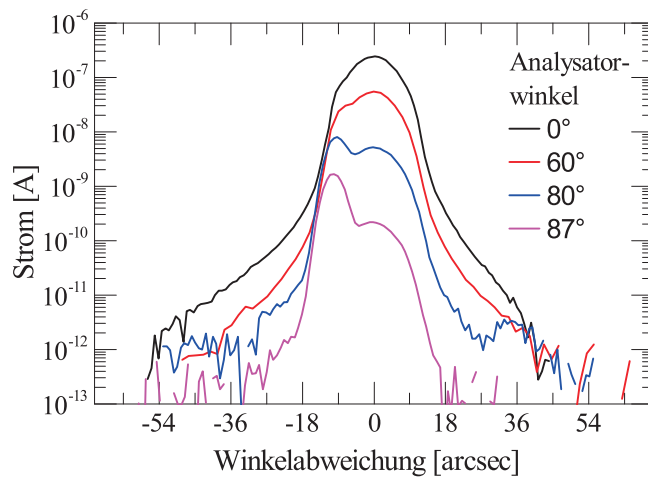


Abbildung 3.18: Transmissionskurven eines 11,7 mm dicken Siliziumkristalls in der Nähe des 220-Reflexes für verschiedene Drehwinkel um die Strahlachse. Der Kristall diente zur Analyse der Polarisationsreinheit des Synchrotrons. Die beiden Maxima können der dritten Harmonischen (29,6 keV) und der Fundamentalen (9,9 keV) der monochromatisierten Undulatorstrahlung zugeordnet werden.

die auf dem Borrmann-Effekt beruhen, verglichen mit den Messungen am Drehanodensystem. Im Maximum der Transmissionskurve wird die Intensität beim Durchgang durch einen der Kristalle um rund zweieinhalb Größenordnungen abgeschwächt. Verglichen mit der theoretischen Transmission von einem Prozent zeigt dies, dass die verwendeten Kristalle recht spannungsarm gehalten und deren Kristallstruktur wenig gestört waren.

Eine Möglichkeit den Photonenfluss durch das Polarimeter zu steigern, kann durch das Weglassen des Polarisators erreicht werden. Durch den bereits polarisierten Synchrotronstrahl können polarimetrische Messungen auch mit einem solchen Aufbau realisiert werden. Es wird jedoch erwartet, dass der Einfluss höherer Harmonischer der Undulatorstrahlung einen wesentlichen Einfluss auf die Reinheit hat. So beträgt die Transmission der dritten Harmonischen aufgrund der normalen Absorption in 11,7 mm dicken Silizium bereits gut zwei Prozent. Dies ist deutlich mehr als die Transmission der Fundamental auf dem Maximum des Borrmann-Effektes. Zur Verminderung der Intensität der höheren Harmonischen wurden im Experiment die beiden annähernd parallel zu einander ausgerichteten Monochromatorkristalle leicht gegeneinander verstellt. So wurde erreicht, dass sich die Rockingkurven der beiden 333-Reflexe nur wenig überschneiden, während die wesentlich breiteren Rockingkurven der 111-Reflexe nur unwesentlich an Überschneidung verlieren. Zudem wurde hinter dem Kristall eine Bleiabschirmung installiert, die die direkt durch den Kristall dringenden Strahlen absorbierte. Um den verbleibenden Einfluss zu untersuchen wurde ein solches Experiment ebenfalls mit der obigen Einstellung der Energie an der ESRF untersucht. Für verschiedene Winkel des analysierenden Kristalls ergaben sich die in Abbildung 3.18 dargestellten Transmissionskurven. Die zwei erkennbaren Peaks konnten der Fundamental und der dritten Harmonischen

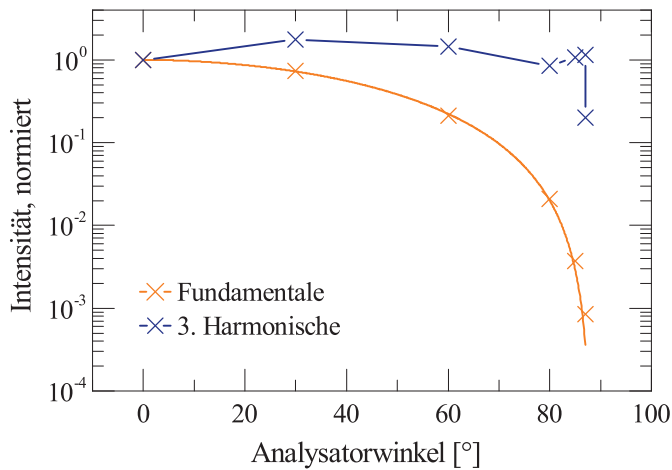


Abbildung 3.19: Ermittlung der Polarisationsreinheit der monochromatisierten Undulatorstrahlung an der ESRF mit Hilfe des Borrmann-Effektes. Dabei wurden die in Abbildung 3.18 dargestellten Transmissionskurven durch zwei Gaußkurven angepasst, um die Anteile der Fundamentalen (9,9 keV) und der dritten Harmonischen (29,6 keV) getrennt zu betrachten.

zugeordnet werden. Diese beiden liegen nicht übereinander, da die dritte Harmonische nicht die dreifache Photonenenergie der Fundamentalen aufweist, sondern etwa 3,9(3) eV mehr. Dieser energetische Unterschied ist auf die Brechung in den Monochromatorkristallen zurückzuführen. Diese verwenden für die Fundamentale den 111-Reflex, der einen Braggwinkel von $11,6^\circ$ besitzt. Die Brechungskorrekturen unterscheiden sich zwischen dem 111- und dem 333-Reflex rein rechnerisch um 4,7 Bogensekunden, was zu einem energetischen Unterschied von 3,3 eV führt.

Der Verlauf der Transmissionskurven in Abbildung 3.18 wurde mit Hilfe der Summe zweier Gaußkurven approximiert. Die Werte der Flächen unter den jeweiligen Gaußkurven über die verschiedenen Analysatorwinkel sind in Abbildung 3.19 dargestellt und auf den Wert bei 0° normiert. Während sich die dritte Harmonische fast unbeeinflusst vom Drehwinkel zeigt, fällt die Fundamentale entsprechend den Erwartungen für größere Winkel ab. Der Grund ist die fast gleich große Transmission der π - und σ -Komponente der dritten Harmonischen. Ein weiterer Unterschied besteht in der Ausbreitung der Wellen im Kristall. Während sich die Energie bei der Fundamentalen im Zentrum des Borrmannfächers bündelt, ist die dritte Harmonische an jeder Position des Borrmannfächers ähnlich stark (siehe Abbildung 3.20 für σ -polarisiertes Licht). Daher ist der Strahl der dritten Harmonischen in der Beugungsebene um etwa 8 mm verbreitert. Um deren Einfluss weiter zu minimieren wurde deshalb hinter dem Analysatorkristall eine Blende eingesetzt. Mit Hilfe dieser konnte die Intensität der dritten Harmonischen im Detektor um fast eine Größenordnung verringert werden. Durch diese Maßnahmen wurde die Polarisationsreinheit der Fundamentalen auf $8,8 \times 10^{-4}$ bestimmt. Diese ist zwar noch durch den Einfluss der Harmonischen limitiert, entspricht aber in der Größenordnung der Reinheit der Synchrotronstrahlung von $1,8 \times 10^{-4}$, die mit Hilfe von Channel-Cut-Kristallen an

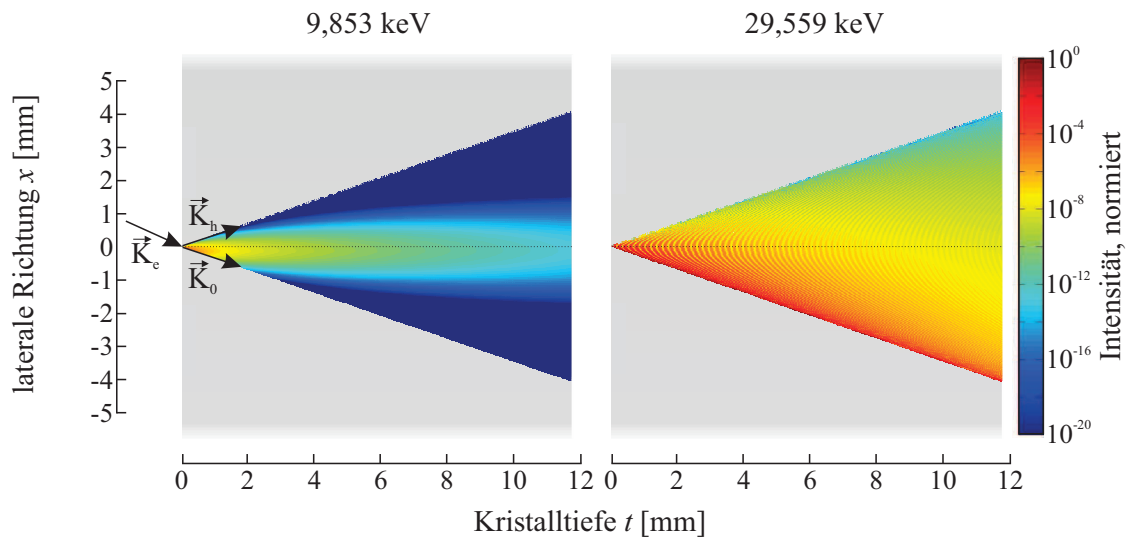


Abbildung 3.20: Simulation der Ausbreitung der Wellen im Kristall für die Fundamentale und die dritte Harmonische der Undulatorstrahlung an der ESRF. Der Braggwinkel beträgt für beide Energien $\Theta_B = 19,1^\circ$.

PETRA III nachgewiesen wurde [38]. Durch weiteres Filtern der Harmonischen mit Hilfe von Absorbern oder des Monochromators kann der hier gemessene Wert weiter verbessert und für Experimente, die diese Photonenenergien und Reinheiten benötigen, verwendet werden.

Alles in allem bietet der Borrmann-Effekt eine Alternative zu Channel-Cut-Kristallen, da diese Polarisatoren für die Spektroskopie in einem großen Wellenlängenbereich zwischen ca. 5 – 10 keV genutzt werden können. Dieser Energiebereich ist unter anderem interessant, weil die L-Kanten der seltenen Erden in ihm liegen. Durch die präzise Analyse des Dichroismus an diesen Kanten können beispielsweise Aussagen über die Spinzustände in den jeweiligen Verbindungen getroffen werden [43].

4 Polarisationsänderungen im Röntgenbereich

4.1 Bekannte Effekte

Im sichtbaren Spektralbereich finden Effekte, die die Polarisation des Lichtes verändern, zum Teil seit Jahrhunderten Verwendung. So sollen bereits die Wikinger doppelbrechende Kristalle zur Navigation auf See benutzt haben [44]. Doppelbrechung an perfekten Kristallen ist auch im Röntgenbereich die Grundlage von Phasenplatten [6, 45]. Dabei wird die Doppelbrechung vor allem in der Nähe von Bragg-Reflexionen beobachtet (siehe Abschnitt 4.2). Vor Kurzem wurde Doppelbrechung auch in der resonanten Streuung in der Nähe von Absorptionskanten nachgewiesen [7]. Diese Effekte beruhen dabei auf der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Lage der Polarisationsrichtung zu einer optischen Achse der Probe. Aber auch die Absorption kann von der Polarisation und der Lage der Probe abhängen. Dieser Effekt des Dichroismus wird im sichtbaren Spektralbereich häufig für die Herstellung von Polarisatoren genutzt. Insbesondere in LCD-Displays kommen dichroitische Folien zum Einsatz. Im Bereich kleiner Wellenlängen hat sich Dichroismus seit einigen Jahrzehnten in der Untersuchung von magnetischen Materialien etabliert. Hier ist vor allem der zirkulare Dichroismus an magnetischen Substanzen im Röntgenbereich zu nennen, d. h. die unterschiedliche Absorption von links und rechts zirkularer Polarisation (engl: *x-ray magnetic circular dichroism*, kurz: XMCD). Dieser wurde 1987 erstmals nachgewiesen [46] und ist seitdem aus dem Methodenspektrum von Synchrotronanlagen nicht mehr wegzudenken [47]. Der Dichroismus ergibt sich hierbei durch die Wechselwirkung des Photonenspins mit dem Bahndrehimpuls oder dem Spin der Elektronen an der jeweiligen Kante. Dadurch können die beiden Momente elementspezifisch bestimmt werden. Materialien, die XMCD zeigen, können auch linearen magnetischen Dichroismus (engl: *x-ray magnetic linear dichroism*, kurz: XMLD) aufweisen. Obwohl XMLD durch die lineare Polarisation der üblichen Synchrotronanlagen experimentell einfacher zu realisieren wäre, hat der Effekt aufgrund des kleineren Signals und

der aufwendigeren theoretischen Interpretation nicht die hohe Bedeutung vom XMCD erlangt [48]. Linearer Dichroismus tritt aber auch an Absorptionskanten von nichtmagnetischen anisotropen Materialien wie Kristallen auf [49]. Die Ursache ist die Ausrichtung der äußeren Orbitale, was zu einer Polarisationsabhängigkeit der Dipol- und anderer Multipolübergänge führt. Im weichen Röntgenbereich ist dies u. a. bei der Untersuchung von organischen Substanzen an der Kohlenstoff-K-Kante von Bedeutung [50, 51]. Aber auch der lineare Dichroismus an den Kanten von Atomen mit höherer Ordnungszahl kann z. B. Aufschlüsse über die Einbettung von Dotierungen in Kristallgitter geben [52]. Natürlicher zirkularer Dichroismus, d. h. Dichroismus ohne den Einfluss von äußeren Magnetfeldern, (engl.: *x-ray natural circular dichroism*, kurz: XNCD) wurde erstmals 1998 an der Neodym-L₃-Kante [53] und den Iod-L-Kanten [54] nachgewiesen. Dichroismus wird nicht nur durch die Resonanzen an der Kante hervorgerufen, auch im Bereich der Photonenenergie von bis zu einigen 100 eV über der Resonanzenergie der Absorptionskante (engl.: *extended x-ray absorption fine structure*, kurz: EXAFS) existiert Dichroismus aufgrund der polarisationsabhängigen Streuung des ionisierten Elektrons an den Atomen der Moleküle [55, 56].

Eine Drehung der Polarisation beim Durchgang von Röntgenstrahlung durch eine Probe in der Nähe einer Kante wurde 1990 erstmals eindeutig nachgewiesen [8]. Dabei wurde zum einen der Faraday-Effekt im Röntgenbereich nachgewiesen, zum anderen gab es auch Hinweise auf optische Aktivität. Vom Faraday-Effekt wird gesprochen, wenn ein äußeres Magnetfeld zu einer Magnetisierung der Probe parallel oder antiparallel zur Richtung des Wellenvektors führt. Der Effekt, bei dem das Magnetfeld senkrecht zum Wellenvektor steht und eine Doppelbrechung verursacht, wird Voigt-Effekt¹ genannt. Der Voigt-Effekt wurde 2001 im Röntgenbereich nachgewiesen [9]. Tabelle 4.1 zeigt einen Überblick der polarisationsändernden Effekte und ob sie sich auf den Realteil des Brechungsindex n_r oder den Imaginärteil n_i auswirken, zusammen mit den in der Literatur gängigen Bezeichnungen.

Dichroismus und Polarisationsdrehungen durch nichtkristalline Materialien wurden aufgrund der Stärke der Effekte bisher nur in der Nähe von Absorptionskanten nachgewiesen. In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, wie mit Hilfe einer hohen Polarisationsreinheit diese Effekte auch weit entfernt von Absorptionskanten nachgewiesen werden können. In Kapitel 5 wird zudem gezeigt, dass nicht nur die Streuung an den Elektronen der Atome zu Polarisationsänderungen führt, sondern auch die Streuung an Atomkernen.

¹Je nach Material und Ursache des Effektes können in der Literatur auch die Begriffe Cotton-Mouton- oder Majorana-Effekt gefunden werden.

Polarisation	Auswirkung auf	Magnetisierung	Bezeichnung	Referenz
linear	Δn_r	nein	Doppelbrechung	[6, 7]
	Δn_i	nein	XNLD	[49]
	Δn_r	ja senkrecht zu \vec{K}_e	Voigt-Effekt	[9]
	Δn_i	ja	XMLD	[4]
zirkular	Δn_r	nein	natürl. optische Aktivität	[8]
	Δn_i	nein	XNCD	[53]
	Δn_r	ja parallel zu \vec{K}_e	Faraday-Effekt	[8]
	Δn_i	ja	XMCD	[46]

Tabelle 4.1: Die Übersicht zeigt verschiedene polarisationsändernde Effekte und deren Einfluss auf den Unterschied des Real- und Imaginärteils des Brechungsindex $\Delta n_{r,i}$ für lineares und zirkular polarisiertes Licht. Beim Voigt- und Faraday-Effekt spielt zudem die Ausrichtung der Magnetisierung zur einfallenden Welle mit dem Wellenvektor \vec{K}_e eine Rolle.

4.2 Doppelbrechung und Dichroismus in Kristallen

Wird ein perfekter Kristall in eine polarisierte Röntgenwelle gestellt, sodass annähernd die Braggbedingung für einen Reflex erfüllt ist, so ist die Polarisation des durch den Kristall transmittierten Strahls im Allgemeinen nicht identisch mit der des einfallenden Strahls. Ein Grund ist die unterschiedliche Absorption der beiden Polarisationskomponenten (Dichroismus), die zur Projektion des elektrischen Feldvektors auf eine Ebene senkrecht zur Beugungsebene und damit zur Drehung der Polarisation führt (vgl. Abschnitt 2.2.3 über die Transmission im Lauefall). Je nach Winkel zwischen der Polarisation des einfallenden Strahls und der Beugungsebene des Kristalls ist diese Drehung unterschiedlich stark. Für dicke Kristalle im Laue-Fall ($t \gg \Lambda_0$) entspricht dies der zuvor behandelten Polarimetrie mit Hilfe des Borrmann-Effektes. Aber auch im Bragg-Fall kann dieses Phänomen auftreten, wenn die Kristalle dünn genug sind, um noch Strahlung zu transmittieren. Doch nicht nur die unterschiedliche Absorption der beiden Polarisationskomponenten führt zu einer Polarisationsänderung. Da sich auch die Phase der Wellenfelder für die σ - und die π -Komponente unterscheiden, existiert eine Phasendifferenz zwischen beiden Komponenten, die von der Dicke des Kristalls abhängt. Wie im sichtbaren Spektralbereich führt diese zu Doppelbrechung [6]. Dieser Effekt ermöglicht es, Phasenplatten im Röntgenbereich zu realisieren, und hat sich zur Erzeugung zirkular polarisierter Strahlung an Synchrotronanlagen etabliert [45]. Hierbei werden bevorzugt Kristalle mit geringer Absorption verwendet wie Diamant.

Zur Beschreibung der Polarisationsänderung kann das Polarimeter mit Kristall im Jonesformalismus beschrieben werden [57]. Für einen Kristall in Transmission kann die Jonesmatrix in der folgenden Form geschrieben werden:

$$M_{Kri} = \begin{pmatrix} t_{\sigma} \exp(i\varphi_{\sigma}) & 0 \\ 0 & t_{\pi} \exp(i\varphi_{\pi}) \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Hierbei sind $t_{\sigma,\pi}$ die Amplitudenverhältnisse des elektrischen Feldes nach dem Kristall zu dem Feld vor dem Kristall für die Polarisationszustände senkrecht und parallel zur Beugungsebene. Zudem sind $\varphi_{\sigma,\pi}$ die jeweiligen Phasenverschiebungen beim Durchgang durch den Kristall. Wie diese Beugungsebene relativ zu einer Bezugsebene liegt, kann mit Hilfe der Rotationsmatrix

$$R(\psi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi \\ \sin \psi & \cos \psi \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

beschrieben werden. Unter der Annahme perfekter Polarisatoren ergibt sich der Jonesvektor hinter dem Polarimeter bei gekreuzten Polarisatoren zu

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = M_{Ana} R(\psi) M_{Kri} R(-\psi) M_{Pol} \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

mit den Matrizen für Polarisator und Anlyikator

$$M_{Pol} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ und } M_{Ana} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Daraus ergibt sich eine Intensität hinter dem Polarimeter von

$$I = \cos^2 \psi \sin^2 \psi [t_{\sigma}^2 + t_{\pi}^2 - 2t_{\sigma}t_{\pi} \cos(\varphi_{\sigma} - \varphi_{\pi})] I_{0x}, \quad (4.5)$$

mit $I_{0x} = |E_{0x}|^2$. Die quadratischen Transmissionsverhältnisse $t_{\sigma,\pi}^2$ entsprechen den Intensitäten I_0 in Gleichung 2.32. Liegt die Beugungsebene der Kristallprobe senkrecht oder parallel zur Polarisationssebene, ergibt sich demnach keine Änderung der Polarisation. Die stärksten Änderungen sind hingegen bei $\psi = 45^\circ$ zu erwarten. Phasenplatten aus Kristallen werden deshalb so eingestellt, dass die Beugungsebene des gewählten Reflexes 45° zur Polarisationssebene der Synchrotronstrahlung liegt. Sie setzen zudem voraus, dass die Transmission der beiden Polarisationskomponenten annähernd gleich sind, da sich sonst

nicht die gewünschten Polarisationszustände ergeben. Im Falle von $t_\sigma = t_\pi$ ergibt sich für die Intensität hinter dem Polarimeter:

$$I = \frac{1}{2} t_\sigma^2 [1 - \cos(\varphi_\sigma - \varphi_\pi)] I_{0x}. \quad (4.6)$$

Für eine $\lambda/2$ -Platte, d.h. für $\varphi_\sigma - \varphi_\pi = 180^\circ$, kommt es zur Drehung der Polarisationsrichtung um 90° , wodurch hinter dem Analysator die maximale Intensität gemessen werden kann. Bedenkt man, dass ohne vorliegen von Doppelbrechung die Intensität durch den Analysator um viele Größenordnungen unterdrückt wird, so kann durch das Einbringen eines Kristalls in das Polarimeter die Intensität um diese Größenordnungen variiert werden.

Die Phasendifferenz $\varphi_\sigma - \varphi_\pi$ hängt zum Teil stark vom Einfallswinkel ab. Dabei unterscheiden sich die beiden im Kristall ausbreitenden Wellenfelder in ihren Phasen. Die Phasendifferenz des aus dem Kristall austretenden Strahls wird daher vom Einfluss der Wellenfelder bestimmt, was zu einer komplexen Abhängigkeit führt [6, 17]. Bei Einfallswinkeln, die zum Zentrum der Rockingkurve einige Halbwertsbreiten entfernt liegen, trägt jedoch nur eines der Wellenfelder zur Phasenverschiebung bei, sodass sich für die Phasendifferenz der einfachere Ausdruck

$$\varphi_\sigma - \varphi_\pi = -\frac{\pi}{2} \frac{\operatorname{Re}(\chi_h \chi_h^-) \sin(2\Theta_B) t}{\lambda \Delta\Theta} \quad (4.7)$$

ergibt [6]. Mit zunehmender Abweichung $\Delta\Theta$ vom Zentrum der Rockingkurve verkleinert sich die Phasendifferenz. Die Entfernung vom exakten Braggwinkel ist aus zwei Gründen für Phasenplatten notwendig: zum einen unterscheiden sich die Transmissionen der beiden Polarisationskomponenten nur geringfügig, zum anderen variiert in diesem Bereich die Phase nur wenig über den Einfallswinkel. Dadurch ist der Polarisationszustand nach dem Kristall weniger empfindlich auf die Divergenz des Strahls, die Stabilität der Kristallhalterung und die Verspannungen im Kristall [17]. Je größer der Abstand des Einfallswinkels vom exakten Braggwinkel ist, desto wahrscheinlicher wird jedoch der Einfluss von Umweganregungen anderer Reflexe. Dieser Einfluss kann erneut mit Hilfe der Überführung der Grundgleichungen in ein Eigenwertproblem gelöst werden (siehe 2.2.4). Bei dieser Methode können die Einheitsvektoren, die zwei senkrechte Polarisationsrichtungen beschreiben, beliebig gewählt werden, wobei zweckmäßigerweise die Wahl auf eine Richtung senkrecht und eine parallel zur Beugungsebene fällt. Für den transmittierten, im Kristall gebrochenen Strahl kann solch eine Unterscheidung nicht getroffen werden. Stattdessen können die Vektoren parallel und senkrecht zu einer Beugungsebene eines

bestimmten Reflexes gewählt werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Vektoren entsprechend der experimentellen Gegebenheiten zu definieren. So kann der Einheitsvektor \vec{e}_σ , der eine der möglichen Polarisationsrichtungen des gebrochenen Strahls \vec{K}_0 beschreibt, so gewählt werden, dass dieser der Polarisation nach dem Polarisator entspricht. Entsprechend ist die Intensität, die durch den Analysator in Auslöschungsstellung transmittiert wird, proportional zu dem Anteil, der in der Polarisationsrichtung \vec{e}_π den doppelbrechenden Kristall verlässt.

Zur Überprüfung des Verhaltens von Kristallen in einem Polarimeter hoher Reinheit, wurde ein Quarzkristall bei 12,914 keV an der ESRF-Strahllinie ID06 untersucht. Als Polarisator und Analysator wurden Channel-Cut-Kristalle eingesetzt, die den 800-Reflex mit jeweils acht Reflexionen verwendeten. Die Reinheit betrug bei diesem Experiment $7,6 \times 10^{-10}$. Bei dem Quarz handelte es sich um einen einkristallinen beidseitig polierten 200 μm dicken Kristall, dessen Oberfläche senkrecht zur z-Achse ($\langle 001 \rangle$ -Richtung) geschnitten war. Quarz wurde für diese Analyse gewählt, da aufgrund seiner Gitterstruktur zahlreiche Reflexe mit kleinem Winkelabstand existieren. Daher war unter anderem ein höherer Einfluss von Umweganregungen zu erwarten. Nach dem Einbringen des Kristalls in das Polarimeter wurde die Oberfläche mittels eines parallel zum Röntgenstrahl ausgerichteten Justierlasers senkrecht zum Strahl eingestellt. Während der Messung erfolgte eine Drehung des Kristalls um seine x-Achse, welche senkrecht zur Polarisation der Strahlung nach dem Polarisator stand. Die gemessene Intensitäten wurden durch die Intensität im Durchlass des Polarimeters geteilt, sodass dieses Verhältnis in guter Näherung der durch den Kristall veränderten Polarisationsreinheit entspricht. Da in der Messung der Analysatorkristall einen festen Einfallswinkel aufwies und somit nur ein Teil der Strahlung aufgrund der horizontalen Winkelakzeptanz beitrug, wurde die entsprechende Intensität in Durchlassrichtung über eine Anpassung der Auslöschungskurve mittels Parabel gemäß Gleichung 2.47 ermittelt. Hierbei ergab sich für die Normierung eine Intensität von $1,2 \times 10^8$ Photonen pro Sekunde.

Die orange Kurve in Abbildung 4.1 (a) zeigt die Variation des so ermittelten Polarisationsreinheit. In der Messung sind deutliche Variationen der Intensität von bis zu sechs Größenordnungen erkennbar. Hohe Intensitäten sprechen dabei für einen geringen Abstand zum Braggwinkel eines speziellen Reflexes wie aus der in Abbildung 4.1 (b) dargestellten Berechnung ersichtlich wird. Hierbei wurde für jeden Einfallswinkel der minimale Winkelabstand zu den nahegelegenen Reflexen berechnet. Neben den lokalen Intensitätsmaxima sind auch abrupt abfallende Intensitäten zu erkennen, die auf Interferenzen der Wellenfelder unterschiedlicher Reflexe zurückgeführt werden können, z. B. bei

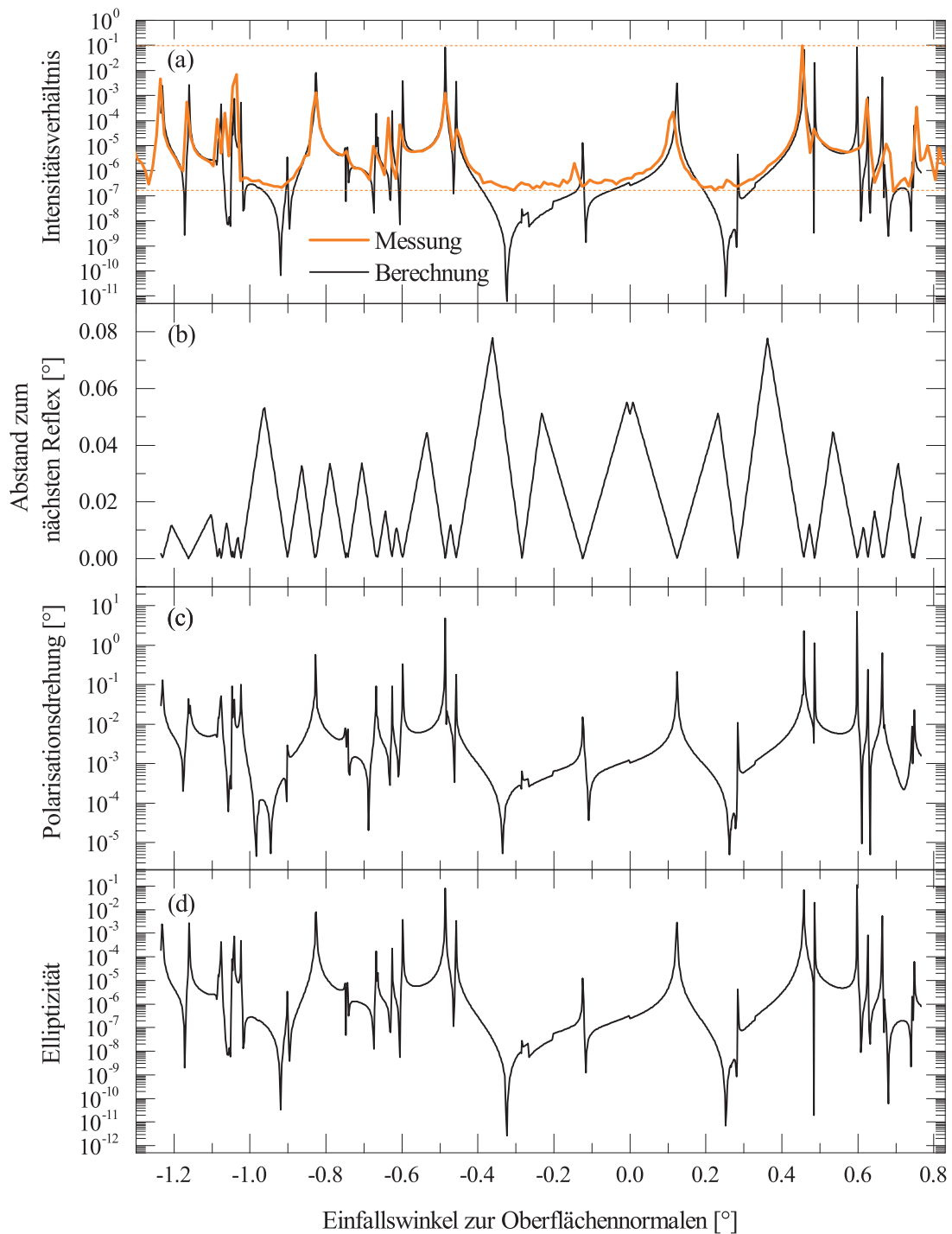


Abbildung 4.1: Intensitätsänderung hinter dem Polarimeter für verschiedene Winkel zur Oberflächennormalen eines sich im Polarimeter befindlichen Quarzkristalls. Mit Hilfe einer Berechnung (schwarze Kurven) kann nachvollzogen werden, warum es zu den in der Messung (orange Kurve) erkennbaren Intensitätsänderungen von bis zu sechs Größenordnungen aufgrund von Elliptizität und Polarisationsdrehung in der Nähe von Braggreflexen kommt. Die gestrichelten Linien zeigen, das minimale und maximale Intensitätsverhältnis der Messung.

$-0,47^\circ$. Die schwarze Linie in Abbildung 4.1 (a) zeigt eine Berechnung, die mittels der Lösung des zuvor beschriebenen Eigenwertproblems erhalten wurde. Unter der Annahme, dass auf den Kristall ein σ -polarisierter Strahl mit einer auf eins normierten Intensität trifft, entspricht die berechnete Intensität der π -Komponente nach der Teilung mit der Transmission des Quarzes der zuvor gewählten Normierung der Messung. Die gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung über zahlreiche Größenordnungen hinweg zeigt zum einen die hohe Genauigkeit von Berechnung und Messung und zum anderen die sehr gute Qualität des Quarzkristalls, der keine starken Störungen der Kristallstruktur aufweist. Da die Berechnung sehr empfindlich auf das Azimut, die Neigung, die Wellenlänge und die Gitterparameter ist, unterscheiden sich die Positionen einzelner Maxima geringfügig. Die Neigung und das Azimut wurden so gewählt, dass die experimentellen Daten am besten wiedergegeben werden, wobei sich für das Azimut ein Wert von $1,2^\circ$ zur 100-Richtung und für die Neigung ein Wert von $0,384^\circ$ ergab. Mit Hilfe der Berechnung kann zudem der Polarisationszustand bei dem jeweiligen Winkel simuliert werden, was in Abbildung 4.1 (c) und (d) dargestellt ist. Hierbei wird noch einmal deutlich, dass sich Polarisationsdrehung und Elliptizität in der Nähe von Braggreflexen am stärksten ändern. Es ist aber auch zu erkennen, dass die erzeugten Elliptizitäten vor allem in den Bereichen zwischen den Maxima den größten Einfluss auf die Intensitätserhöhung haben. Beispielsweise erhöhen Drehungen der Polarisation von $0,01^\circ$ das Intensitätsverhältnis auf 3×10^{-8} . Bei Winkeln, wo dies zutrifft, werden jedoch bereits Elliptizitäten in der Größenordnung von 10^{-5} erzeugt. Auch Umweganregungen können mit Hilfe der Messung und der Berechnung studiert werden. So existieren Bereiche, bei denen die Intensität zwischen zwei Maxima nicht unter 10^{-5} fällt. Ein Beispiel findet sich bei $-0,55^\circ$. Hier kommt es zur Erhöhung der Phasendifferenz im Kristall aufgrund der Interferenz der Wellenfelder benachbarter Reflexe. Insgesamt sind in dem berechneten Azimutbereich nur zwei Stellen mit Intensitäten von unter 10^{-10} erkennbar. Experimentell waren diese Bereiche auf Grund der limitierten Reinheit und Intensität nicht zugänglich. Da in der Berechnung aber nur eine begrenzte Anzahl an Strahlen des Vielstrahlfalls beachtet wurden, können in diesen Winkelbereichen höhere Intensitäten nicht ausgeschlossen werden. Im Bereich der hohen Polarisationsreinheit der vorgestellten Polarimeter muss somit immer mit einer Zerstörung der Reinheit durch den Einfluss kristalliner Proben oder Optiken gerechnet werden. Dies ist von Bedeutung für Experimente, in denen Kristalle als Proben oder Substrat untersucht werden. Aber auch in Messungen in denen Strahlteiler, die auf Kristallreflexen beruhen, Verwendung finden.

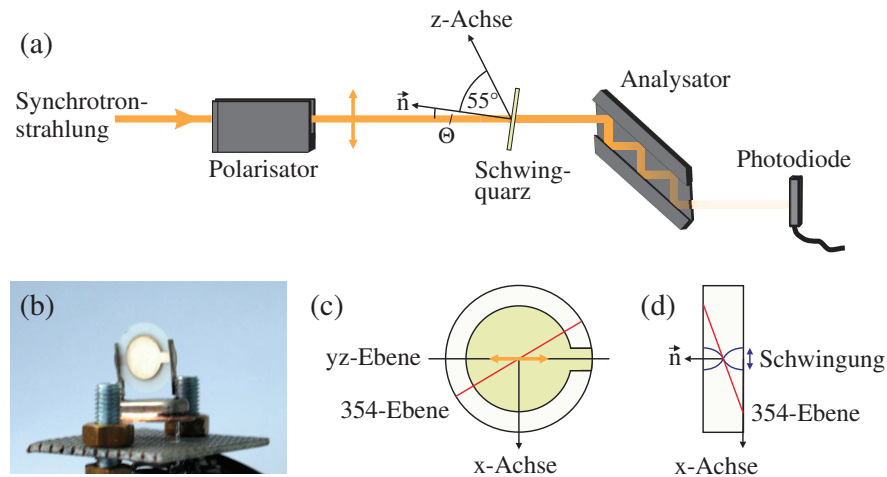


Abbildung 4.2: Untersuchung der Polarisationsänderung durch einen sich im Polarimeter befindlichen Schwingquarz. Die Draufsicht in (a) zeigt den Versuchsaufbau mit gekreuzten Polarisatoren und die Orientierung des Kristalls, der in (b) fotografisch dargestellt ist. In (c) und (d) ist die Orientierung der 354-Ebene als Schnittgerade mit der jeweiligen Ansichtsebene dargestellt (rote Linie). Zudem zeigen die orangefarbenen Pfeile in (c) die Orientierung der Polarisation des einfallenden Strahls zur Probe. Die dunkelblauen Kurven in (d) sollen in einer übertriebenen Darstellung die Auslenkung der Atome aufgrund der angeregten Schwingung in der Grundmode veranschaulichen.

Die Variation der Intensität über mehrere Größenordnungen hinweg kann auch zum Schalten der Intensität verwendet werden. Dies ist durch Drehen des Kristalls möglich, oder durch Schalten der Kristallstruktur mittels des Piezoeffektes. Seit wenigen Jahrzehnten wird Röntgenstrahlung zur Untersuchung elektrisch angeregter Kristalle verwendet. So ist es möglich, die induzierte Verschiebung der Atome im Kristallgitter zu studieren [58], womit der piezoelektrischen Tensor [59] und das Umordnen der Ladungen im Kristall [60] erfasst werden können. Aber auch das zeitliche Verhalten der Atome im Gitter aufgrund einer schnellen elektrischen Anregung wurde vor Kurzem mit Hilfe der Röntgenbeugung beobachtet [61]. Durch die Verschiebung der Atome ändern sich zum einen die Gitterabstände, zum anderen auch die Struktur der Elementarzelle, was zu einer Variation der Suszeptibilität führt. Dadurch kommt es zu unterschiedlichen Phasenverschiebungen zwischen dem angeregten und nicht angeregten Kristall. Üblicherweise werden für eine deutliche Veränderung der Rockingkurven Spannungen von mehreren 100 Volt benötigt [62]. Wird jedoch die Frequenzabhängigkeit des Piezoeffektes genutzt, so kann durch die Wahl der Frequenz in der Nähe einer Resonanz des Schwingkreises eine Spannung im Bereich von wenigen Volt verwendet werden, um Änderungen des Gitters hervorzurufen. Diese Resonanzfrequenzen sind sehr schmalbandig, was in Quar-

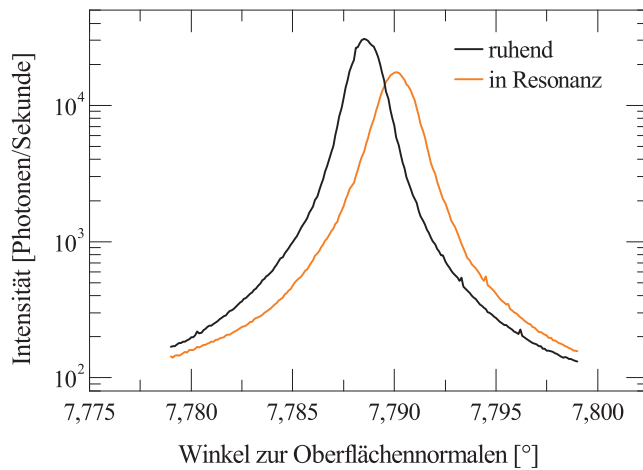


Abbildung 4.3: Intensität hinter dem Analysator in Abhängigkeit des Einfallswinkels eines sich im Polarimeter befindlichen Schwingquarz in der Nähe des 354-Reflexes. Durch den Betrieb des Kristalls in Resonanz ergibt sich eine Verschiebung der Kurve im Vergleich zum ruhenden Quarz.

zoszillatorschaltungen und Quarzuhren genutzt wird. Untersuchungen der Schwingungsmoden mittels Röntgentopographie zeigten, dass es ortsabhängig zu teilweise starken Änderungen der Gitterstruktur kommt, was sich in den Topogrammen als Anstieg in der Intensität bemerkbar machte [63, 64, 65]. Daher sollte auch die Polarisationsänderung, die durch solch einen Kristall in der Nähe eines Braggreflexes verursacht wird, starke Unterschiede aufweisen, wenn der Kristall schwingt oder ruht. Ein solcher Schwingquarz wurde an der Strahllinie P01 von PETRA III bei einer Photonenenergie von 12,914 keV im Polarimeter untersucht. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 4.2 (a) skizziert. Der untersuchte Quarz war ein handelsüblicher Schwingquarz mit beidseitig aufgedampften Elektroden (siehe Abbildung 4.2 (b)). Es handelte sich dabei um einen Kristall mit AT-Schnitt, d.h., dass die Oberfläche des Kristalls einen Winkel von rund 35° mit der z-Achse des Kristalls (001-Achse) einschließt [66]. Die Oberfläche schließt zudem mit der 011-Ebene einen Winkel von 3° ein und kann bei geometrischen Betrachtungen des Aufbaus mit dieser genähert werden [64]. Kristalle mit diesem Schnitt führen in Resonanz Dickenscherschwingungen aus. In Abbildung 4.2 (d) sollen die dunkelblauen Linien die Auslenkung der Atome in Richtung der kristallographischen x-Achse ($2\bar{1}0$ -Achse) aufgrund dieser Schwingungen in einer übertriebenen Darstellung verdeutlichen (vgl. [63]). Die Grundmode des im Experiment verwendeten Kristalls hat eine Frequenz von 4 MHz. Diese wurde experimentell durch einen Frequenzgenerator angeregt, wobei mit Hilfe eines Oszilloskops das Minimum der Impedanz eingestellt wurde.

Abbildung 4.3 zeigt die Intensität hinter dem Polarimeter in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Quarzes für den ruhenden Kristall und in Resonanz. Die Anregung erfolgte mit einer Maximalspannung von lediglich fünf Volt. Die Intensität in Resonanz ist hier das Integral über viele Schwingungsperioden. Durch die Änderungen der Gitter-

struktur verschiebt sich das Maximum um 5,8 arcsec. Das zeigt, dass sich der Kristall nicht nur periodisch verspannt, sondern sich durch die angeregten Schwingungen auch eine statische Verspannung einstellt. Zudem kommt es zu einer Verbreiterung, die zum einen auf Verspannungen und zum anderen auf eine periodische Änderung der Position des Maximums zurückgeführt werden kann. Die Verschiebung des Maximums und die Verbreiterung der Transmissionskurve können zum einen durch eine Änderung der Netzebenenabstände erfolgen, wodurch sich der Braggwinkel leicht ändert, zum anderen kann es auch zur Verkipfung der Netzebenen kommen. Da es sich um Dickenschwingungen handelt und die Netzebene des untersuchten Reflexes die in Abbildung 4.2 (d) gezeigte Orientierung zur Schwingungsrichtung der Atome aufweist, ist zu erwarten, dass die Verkipfung der Netzebene den größten Einfluss auf die Intensitätsänderung hat. Durch die Verschiebung der zeitlich integrierten Intensitätsverläufe werden Schalter ermöglicht, die die Intensität um Größenordnungen schalten können. Bei dieser Messung ändert sich an der Position des Maximums der Transmissionskurve des ruhenden Quarzes die Intensität um knapp eine Größenordnung durch das Zuschalten der Schwingung. Wie sich die Intensität während einer Schwingungsperiode ändert, wird derzeit weiter untersucht. In der Zukunft könnte diese Methode dazu dienen, schnelle Polarisations- und Intensitätsschalter zu erzeugen. Da Schwingquarze mit Resonanzfrequenzen von bis zu einigen 100 MHz existieren, ermöglichen die schnellen strukturellen Änderungen Intensität und Polarisation im Nanosekundenbereich zu schalten. Für Synchrotrons, die ebenfalls Wiederholraten der Impulse von einigen 100 MHz aufweisen, könnten damit zudem einzelne Pulse selektiert werden.

4.3 Optische Aktivität von Zucker

Im sichtbaren Bereich ist die optische Aktivität von Zucker eines der prominentesten Beispiele für Polarisierungseffekte. Seit der Entdeckung durch Arago im Jahr 1811 hat er viel Faszination hervorgerufen und auch Anwendungen gefunden [67]. Der Begriff *optische Aktivität* beschreibt gemeinhin die Drehung der Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht beim Durchgang durch ein (teil-)transparentes Medium. Zurückzuführen ist das Phänomen auf eine Phasenverschiebung der links- und rechtszirkular polarisierten Anteile des Lichtes. Entsprechend ist es eng verknüpft mit der unterschiedlichen Absorption der beiden zirkularen Komponenten (zirkularer Dichroismus), wobei letzteres vor allem in der Nähe von Absorptionskanten einen starken Einfluss hat. Daher wird im Wellenlängenbereich unterhalb des sichtbaren Lichtes die Bezeichnung optische Ak-

tivität für beides, Phasenverschiebung und Absorption, verwendet. Im Röntgenbereich wurde zirkularer Dichroismus, genauer gesagt XMCD, erstmals 1987 nachgewiesen [46] (vgl. Abschnitt 4.1). Hinweise auf die Drehung der Polarisation wurden erstmals 1990 an Kobalt mit Hilfe von Channel-Cut-Kristallen deutlich [8]. Bei beiden Experimenten handelt es sich um Effekte an magnetischen Materialien. Natürliche optische Aktivität im Röntgenbereich wurde 1998 erstmals an einem Kristall [53] und 2004 erstmals an einer isotropen organischen Verbindung nachgewiesen [68]. Hierbei wurde ebenfalls keine Drehung der Polarisation sondern Dichroismus (XNCD) nachgewiesen.

In magnetischen Materialien beruht die optische Aktivität auf der Ausrichtung des Elektronenspins und des Bahndrehimpulses entsprechend des inneren Magnetfeldes, wodurch bestimmte Übergänge für einen der beiden Spins des Photons bevorzugt sind. Natürliche optische Aktivität im Sichtbaren beruht auf gemischten elektrischen und magnetischen Dipolübergängen (E1M1) zwischen zwei molekularen Niveaus, während im Röntgenbereich gemischte elektrische Dipol- und Quadrupolübergänge (E1E2) dominieren [69]. Da magnetische Dipolübergänge zwischen reinen 1s- und Molekülorbitalen nach den Auswahlregeln verboten sind, wurde lange Zeit kein Einfluss von E1M1-Übergängen im Röntgenbereich erwartet [70]. E1E2-Übergänge tragen jedoch nur in geordneten Systemen zur optischen Aktivität bei und verschwinden in isotropen Medien. Daher führen Turchini *et al.* ihre Messungen des natürlichen zirkularen Dichroismus an der Kohlenstoff-K-Kante von gasförmigen Propylenoxid auf E1M1-Übergänge zurück, wobei die Übergänge durch die Mischung von 1s- mit 2p-Orbitalen erlaubt werden [68]. Optische Aktivität einer Zuckerlösung im Röntgenbereich muss daher auch auf E1M1-Übergänge zurückzuführen sein. Dass die Drehung der Polarisation in isotropen Medien nicht verschwindet, ist auf die Chiralität der Moleküle zurückzuführen. Das bedeutet, dass sich die Moleküle unter keiner Spiegelachse als sich selbst abbilden lassen – wie unsere Hände. Tatsächlich ist der Ursprung des Wortes Chiralität, „Händigkeit“, auf diese Eigenschaft zurückzuführen. Die Faszination an der Chiralität von Molekülen ist ungebrochen, da sie unter anderen auf die Grundfragen des Lebens führt. Alle biologisch bedeutsamen Aminosäuren, die Bausteine des Lebens, haben den gleichen Chiralitätssinn, die L-Form (lat. laevus: links); alle biologisch relevanten Zucker die D-Form (lat. dexter: rechts) [71]. Die spiegelbildlichen Formen kommen größtenteils in der Natur nicht vor oder sind teilweise sogar giftig. Die Ursache der Homochiralität des Lebens und deren Bedeutung ist daher seit Jahrzehnten ein wichtiges Forschungsgebiet. Insbesondere ist an die Konsequenzen für Arzneimittel zu denken, die auf den Drehsinn ihrer Bestandteile untersucht werden müssen [72].

4.3.1 Modelle der optischen Aktivität

In einem anschaulichen Modell erklärte Drude 1912 [73] den Effekt mit Hilfe gelenkter Bahnen der Elektronen des Moleküls. Nach der Herleitung des induzierten Dipolmoments in Kapitel 2 würde bei einer ungezwungenen Bewegung die Schwingungsrichtung des Elektrons parallel zum einfallenden Feld verlaufen, wodurch keine Drehung zustande käme. Stellt man sich jedoch vor, dass sich das Elektron auf einer Schraubenbahn bewegt, so ändert sich die Bewegungsgleichung 2.1 des Elektrons. Drude machte dabei folgende Annahmen [73]:

- Nimmt man eine Schraubenachse parallel zur x-Achse an, so bewegt sich das Elektron aufgrund der Kraft die durch die x-Komponente des elektrischen Feldes wirkt parallel zu dieser.
- Felder senkrecht dazu bewirken eine Drehung entlang der Schraube, wodurch sich zur Bewegung in x-Richtung die partiellen Ableitungen der beiden Felder, d. h. $\partial E_z/\partial y$ und $-\partial E_y/\partial z$, addieren.

Für die Bewegung in x-Richtung folgt damit

$$m\ddot{x} = -\omega_0^2 mx - \Gamma\dot{x} + q \left[E_x + s \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \right], \quad (4.8)$$

wobei s einen charakteristischen Parameter der Schraube darstellt. In isotropen Medien darf keine Achse ausgezeichnet sein, wodurch sich analog zu Gleichung 4.8 die vektorielle Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\vec{x}} = -\omega_0^2 m\vec{x} - \Gamma\dot{\vec{x}} + q \left(\vec{E} - s \operatorname{rot}\vec{E} \right) \quad (4.9)$$

ergibt. Nimmt man für das elektrische Feld links- bzw. rechtszirkular polarisierte Strahlung an, d. h.

$$\vec{E}_{L/R} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \\ 0 \end{pmatrix} \exp[i(kz - \omega t)], \quad (4.10)$$

so ergibt sich eine Bewegung der Ladung q , die von der Händigkeit des Lichtes abhängt. Sie ist zudem abhängig vom Schraubenparameter und zeigt folgende Proportionalität:

$$\vec{x} \propto 1 \pm ks. \quad (4.11)$$

Damit ist auch das lokale Dipolmoment und die Suszeptibilität proportional zu diesem Faktor, wodurch sich unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht ergeben. Die Phasenverschiebung der beiden Komponenten ist dementsprechend dickenabhängig, was durch die Superposition der beiden Felder zu einer dickenabhängigen Drehung der linearen Polarisation führt. Das resultierende Dipolmoment kann für elektromagnetische Strahlung auch in der Form

$$\vec{p} = \frac{e^2}{m[(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma]} \left(\vec{E} - s \operatorname{rot} \vec{E} \right) \quad (4.12)$$

$$= \frac{e^2}{m[(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma]} \left(\vec{E} + s \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) \quad (4.13)$$

dargestellt werden. Der Parameter s kann demnach als ein Maß dafür angesehen werden, wie stark im Molekül das magnetische Feld Einfluss auf das elektrische Feld hat.

Quantenmechanisch kann ein ähnlicher Zusammenhang gefunden werden. Für ein Elektron im elektromagnetischen Feld ergibt sich der Hamilton-Operator

$$H = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A} \right)^2 + e\phi, \quad (4.14)$$

mit dem Nabla-Operator ∇ , dem Vektorpotential \vec{A} und dem statischen elektrischen Potential $e\phi$ [74]. Mit Hilfe der Coulomb-Eichung und der Vernachlässigung des \vec{A}^2 -Terms bei niedrigen Intensitäten ergibt sich der Hamilton-Operator $H = H_0 + H_1$ aus einem statischen Term

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + e\phi \quad (4.15)$$

und aus einem zeitabhängigen Anteil

$$H_1 = \frac{i\hbar e}{mc} \sum_i \vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \nabla. \quad (4.16)$$

Hierbei erfolgt die Summierung über alle Elektronen des Moleküls. Nach störungstheoretischer Rechnung kann für den gemittelten Erwartungswert des Dipolmoments der Zusammenhang [74]

$$\overline{\langle \vec{p} \rangle} = \alpha \vec{E} - \gamma \vec{B} + \frac{\beta}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (4.17)$$

gefunden werden. Der erste Term auf der rechten Seite entspricht der Dipolstreuung, so dass der Faktor α gemäß Kapitel 2 proportional zur Suszeptibilität ist. Die beiden weiteren Faktoren ergeben sich aus [74]:

$$\gamma = \frac{2}{3\hbar} \sum_f \frac{\omega_{0f} \text{Re}(\langle 0 | \vec{p} | f \rangle \cdot \langle f | \vec{m}_D | 0 \rangle)}{\omega_{0f}^2 - \omega^2} \quad (4.18)$$

und

$$\beta = \frac{2c}{3\hbar} \sum_f \frac{\text{Im}(\langle 0 | \vec{p} | f \rangle \cdot \langle f | \vec{m}_D | 0 \rangle)}{\omega_{0f}^2 - \omega^2}. \quad (4.19)$$

In beiden Faktoren ist die Kopplung des elektrischen Dipolmoments \vec{p} mit dem magnetischen Dipolmoment \vec{m}_D des Übergangs vom Grundzustand $|0\rangle$ in die angeregten Zustände $|f\rangle$ enthalten. Wie zuvor beschrieben ist diese E1M1-Kopplung eine notwendige Bedingung für das Auftreten natürlicher optischer Aktivität in isotropen Medien. Es ist zu beachten, dass der magnetische Dipoloperator

$$\vec{m}_D = \frac{-i\hbar e}{2m_e} \vec{r} \times \vec{\nabla} \quad (4.20)$$

die imaginäre Einheit i enthält. Der Realteil des E1M1 Kopplungsterms und damit der Faktor γ_0 verschwinden daher für ungestörte Moleküle [74]. Im Vergleich mit dem Drude Modell ist zuerkennen, dass der Term

$$R_{0f} = \text{Im}(\langle 0 | \vec{p} | f \rangle \cdot \langle f | \vec{m}_D | 0 \rangle) \quad (4.21)$$

in 4.19 bis auf Vorfaktoren dem Schraubenparameter entspricht und genau wie dieser den Einfluss des B-Feldes der Strahlung auf die mikroskopische Polarisierbarkeit des Mediums beschreibt. Anschaulich wird dies durch den Vergleich der Jones-Vektoren der beiden übrigen Terme von $\overline{\langle \vec{p} \rangle}$ in Gleichung 4.17. Für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht ergibt sich der Jones-Vektor für das E-Feld entsprechend zu $\begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}$. Der Anteil, der durch die Ableitung des B-Feldes hinzukommt, ist proportional zu $\begin{pmatrix} \pm 1 \\ i \end{pmatrix}$. Für linkszirkular polarisiertes Licht wird demnach für $\beta > 0$ die Polarisierbarkeit vergrößert, wodurch sich eine kleinere Phasengeschwindigkeit im Medium ergibt, während für rechtszirkulare Polarisation das Gegenteil eintritt. Somit kommt es zur Phasenverschiebung der beiden Komponenten und damit zu einer Rechtsdrehung der Polarisation, wenn die beiden zirkularen Komponenten die gleiche Amplitude besitzen und zusammen addiert werden. Der Parameter R_{0f} wird deshalb als Rotatorstärke bezeichnet und ist ein Maß für die optische Aktivität des Mediums. Die Drehung ψ der Polarisation ergibt sich daher aus der Rota-

torstärke sowie der Anzahl der Moleküle pro Volumen n und der Länge der Lichtstrecke l zu (vgl. [74] und [75]):

$$\psi = -\frac{2nl}{3\varepsilon_0\hbar c^2} \sum_f \frac{E_{ph}^2 R_{0f}}{E_{ph}^2 - E_{0f}^2}. \quad (4.22)$$

Hierbei ist E_{ph} die Energie der Photonen und E_{0f} die Resonanzenergie des Übergangs. Im Grenzfalle kleiner Photonenenergien strebt der Drehwinkel gegen Null. Für Energien $E_{ph} \gg E_{0f}$ nähert sich der Drehwinkel jedoch einer Konstanten an, d. h.

$$\lim_{E_{ph} \rightarrow \infty} \psi = -\frac{2nl}{3\varepsilon_0\hbar c^2} \sum_f R_{0f}. \quad (4.23)$$

Die Summe von R_{0f} über alle Zustände ergibt sich mit Hilfe der Darstellung des Einheitsoperators $\hat{1}$ durch [75]

$$\sum_f |f\rangle\langle f| = \hat{1} \quad (4.24)$$

zu

$$\sum_f R_{0f} = 0. \quad (4.25)$$

Damit ist auch bei hohen Photonenenergien gegeben, dass die optische Aktivität verschwindet. Mit Hilfe dieser Summenregel, kann der Drehwinkel zu

$$\psi = -\frac{2nl}{3\varepsilon_0\hbar c^2} \sum_f \frac{(E_{ph}^2 - E_{0f}^2 + E_{0f}^2) R_{0f}}{E_{ph}^2 - E_{0f}^2} \quad (4.26)$$

$$\psi = -\frac{2nl}{3\varepsilon_0\hbar c^2} \sum_f \frac{E_{0f}^2 R_{0f}}{E_{ph}^2 - E_{0f}^2} \quad (4.27)$$

umgeformt werden. In Gleichung 4.27 erscheint nun im Zähler anstatt E_{ph}^2 das Quadrat der Resonanzenergie E_{0f}^2 . Somit genügt für große Photonenenergien die Kenntnis der Rotatorstärke der nächstgelegenen Resonanzen. Sollten also Übergänge aus inneren Schalen eine nicht verschwindende Rotatorstärke besitzen, so können diese Übergänge zur optischen Aktivität beitragen. Magnetische Übergänge aus reinen 1s-Orbitalen in Valenzorbitale sind jedoch verboten, da der magnetische Dipoloperator \vec{m}_D angewandt auf eine radialsymmetrische Wellenfunktion verschwindet. Dies kann auch mit der Drehimpulsquantenzahl $l = 0$ der 1s-Elektronen erklärt werden. Eine mögliche Erklärung, dass dennoch E1M1-Übergänge aus K-Schalen stattfinden können, ist die Brechung der Radialsymmetrie, d. h., wenn das Orbital durch die molekularen Felder deformiert wird [76, 77].

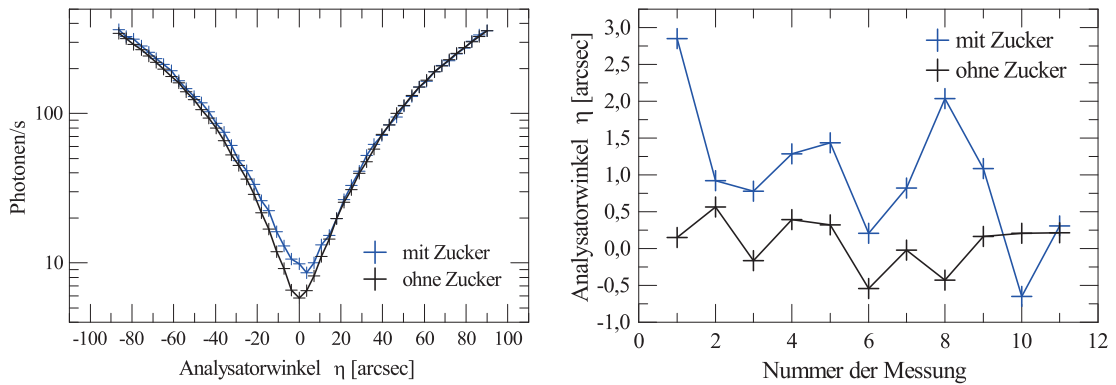


Abbildung 4.4: Messung der optischen Aktivität einer Zuckerlösung im Röntgenbereich. Durch die Drehung der Polarisation von $0,9 \pm 0,5$ arcsec sowie durch eine Elliptizität $(2,3 \pm 0,9) \times 10^{-10}$ verschiebt sich das Minimum der Auslöschungskurve im Vergleich zur Messung ohne Probe (links). Die Messung wurde 11 mal wiederholt. Die Positionen der Minima unterschieden sich vor allem bei den ersten 9 Wiederholungen (rechts).

Dies ist vor allem bei Kohlenstoffverbindungen der Fall, da im Gegensatz zu Atomen höherer Ordnungszahlen zwischen den Molekülorbitalen und den Kohlenstoff-K-Schalen keine weiteren abschirmenden Schalen vorhanden sind. In isotropen Medien muss diese Deformation zudem chiral sein. Das Orbital darf somit nicht mit seiner spiegelbildlichen Abbildung unter einer beliebigen Achse übereinstimmen, da sonst die Drehung im Mittel verschwindet. In chiralen Molekülen wie Saccharose existieren Kohlenstoffatome, deren vier Bindungspartner sich unterscheiden. Damit sind nicht nur unterschiedliche Atome gemeint. Vielmehr kann zwischen verschiedenen Gruppen aus Atomen unterschieden werden, die zu einer Asymmetrie der vier Bindungen führt. Nur wenn sich alle vier Bindungspartner unterscheiden, ist eine Chiralität des Kohlenstoffatoms gegeben. Die molekularen Felder, verursacht durch diese äußeren Bindungen, können somit als Ursache für die chirale Deformation des 1s-Orbitals gefunden werden. Der zuvor beschriebene magnetische Dipoloperator ist nur abhängig vom Bahndrehimpuls des Orbitals. Aber auch der Spin des angeregten Elektrons bzw. des erzeugten Lochs in der 1s-Schale kann zum E1M1-Übergang beitragen [78].

4.3.2 Experimenteller Nachweis

Die Messung der optischen Aktivität von Zucker erfolgte an der Strahllinie ID6 der Speicherringstrahlungsquelle ESRF. Dazu wurde eine ca. 13 mm lange Küvette mit Saccharoselösung einer Konzentration von etwa 400 g/l in das Polarimeter gebracht. Die-

ses bestand aus den Channel-Cut-Kristallen, mit denen eine Polarisationsreinheit von $(5,7 \pm 2,1) \times 10^{-10}$ erreicht wurde. Das heißt, es wurde bei einer Photonenenergie von 12,914 keV mit Hilfe des 800-Reflexes und 6-Reflexionen pro Channel-Cut gemessen. Nach dem Erreichen der Reinheit wurde der Analysator in einem kleinen Winkelbereich um die Kreuzstellung von Polarisator und Analysator herum gedreht und an der jeweiligen Position die Intensität gemessen. Die Integrationszeit bei jeder Winkelstellung des Analysators betrug 5 s, wobei an 50 Stellungen gemessen wurde. Diese Messung der Auslöschungskurve wurde 22 mal wiederholt. Dabei erfolgten die Messungen abwechselnd mit und ohne Zuckerlösung. Zwischen den Wiederholungen wurden die Reflexionswinkel von Polarisator und Analysator überprüft und ggf. optimiert. Entsprechend Abschnitt 2.3 wurden die Auslöschungskurven mittels Parabeln angenähert und die Positionen der Minima bestimmt. Durch den Vergleich der Minimapositionen der Messungen mit und ohne Zuckerlösung ergab sich eine Drehung von 0,9 arcsec bei einer statistischen Unsicherheit von 0,5 arcsec. Zum Vergleich: wäre mit der Natrium-D-Linie gemessen worden, würde die Probe die Polarisation um $3,5^\circ$ gedreht haben. Der Effekt ist im Röntgenbereich also 14.000 mal kleiner als im Sichtbaren. In unserer Messung wirkte der Zucker wie im sichtbaren Spektralbereich rechtsdrehend. Zudem konnte eine Elliptizität von $\delta^2 = 2,3(9) \times 10^{-10}$ gemessen werden. Die Verschiebung der Auslöschungskurve wird in Abbildung 4.4 links deutlich, bei der über die jeweils 11 Wiederholungen summiert wurde. Die Kurve, die mit der Probe gemessen wurde, ist hierbei mit der Transmission der Lösung von 30% korrigiert. Zur Verdeutlichung, dass es sich bei der Verschiebung des Minimums um eine signifikante Änderung handelt, ist in Abbildung 4.4 rechts die Position der Minima mit und ohne Probe dargestellt. Dabei wird auch die Stabilität des Polarimeters deutlich, da die Kurve ohne Probe nur um $\pm 0,5$ arcsec schwankt. Es ist zu erkennen, dass sich die beiden Kurven deutlich unterscheiden, wobei sich die letzten Punkte im Bereich der Ungenauigkeit der Messung angleichen. Dies könnte durch die Zerstörung der chemischen Struktur des Zuckers aufgrund der hohen Strahlendosis hervorgerufen worden sein. Dennoch zeigt das Ergebnis der Messung, dass im harten Röntgenbereich fernab von Resonanzen natürliche optische Aktivität nachgewiesen werden kann. Zum ersten Mal wurde durch dieses Experiment eine Drehung der Polarisation im Röntgenbereich beim Durchgang durch ein isotropes Medium nachgewiesen.

4.3.3 Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen

Da natürliche optische Aktivität mit Dipolübergängen im Molekül verknüpft ist, sollte auch die gemessene Drehung auf diese zurückzuführen sein. Der Effekt muss da-

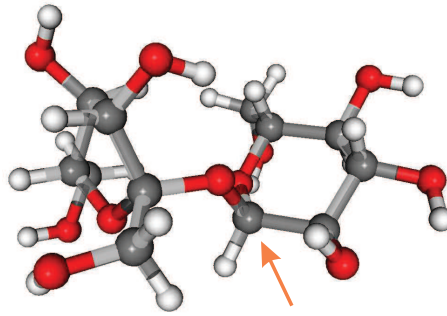


Abbildung 4.5: Darstellung des Saccharose-Moleküls mit Hilfe von [81]. Das mit dem Pfeil markierte Kohlenstoffatom diente in den Berechnungen als Stellvertreter des Moleküls und trägt mit einer Rotatorstärke von $-1,2 \times 10^{-55} \text{ C}^2\text{m}^3/\text{s}$ an der Kohlenstoff-K-Kante zur optischen Aktivität bei.

her durch die kurzwelligen Ausläufer der Resonanzlinien verursacht worden sein. Dabei können sowohl Resonanzen, die durch die Anregung eines Valenzelektrons entstehen, eine Rolle spielen wie im sichtbaren Bereich, oder jene, die durch die Anregung von $1s$ -Elektronen verursacht werden. Um den Einfluss beider abzuschätzen, kann aus Gleichung 4.27 und der Kenntnis der Rotatorstärke die Drehung bei 12,914 keV abgeschätzt werden. Bei Übergängen aus den Valenzschalen liegt das elektrische Dipolmoment typischerweise in der Größenordnung der alten Einheit Debye ($\approx 3,3 \times 10^{-30} \text{ Cm}$) und das magnetische in der Größenordnung des Bohrschen Magnetons ($\approx 9,3 \times 10^{-24} \text{ Cm}^2/\text{s}$) [79]. Die Rotatorstärke für diese Übergänge liegt somit in der Ordnung $3 \times 10^{-53} \text{ C}^2\text{m}^3/\text{s}$. Der energetische Abstand der Niveaus liegt bei Zuckern im Bereich von 6-12 eV [80]. Mit der Anzahl der Moleküle $n = 7,4 \times 10^{26}$ pro m^3 und der Weglänge $l = 13 \text{ mm}$ ergibt sich somit eine zu erwartende Drehung von 0,1 arcsec, also deutlich kleiner als der gemessene Wert. Aufgrund der Summenregel $\sum_f R_{0f} = 0$ muss der Einfluss von Übergängen aus den Valenzschalen Größenordnungen kleiner sein als dieser Wert. E1M1-Übergänge aus diesen Schalen spielen bei Photonenenergien im Kiloelektronenvoltbereich demnach keine Rolle.

Übergänge aus den inneren Schalen der Kohlenstoffatome in Molekülorbitale haben Rotatorstärken von $10^{-55} \text{ C}^2\text{m}^3/\text{s}$ [68]. Hierbei handelt es sich um einen experimentellen Wert bei der Untersuchung von Propylenoxid an der Kohlenstoff-K-Kante. Diese Verbindung ist durchaus vergleichbar mit Saccharose, da es sich ebenfalls um Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffbindungen handelt und somit keine wesentlich größeren Deformationen der Orbitale zu erwarten sind.

Zur Verifizierung, dass Rotatorstärken von $10^{-55} \text{C}^2 \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ auch bei den Übergängen aus inneren Schalen in Valenzschalen von Saccharose auftreten, wurden diese mit Hilfe des quantenchemischen Programmpakets DIRAC [82] für ein chirales Kohlenstoffatom des Moleküls berechnet. Da bei diesen Berechnungen ein Vielteilchenproblem bestehend aus 45 Atomen mit 182 Elektronen berechnet werden musste, wurden nur Übergänge aus der 1s-Schale des in Abbildung 4.5 gekennzeichneten Kohlenstoffatoms simuliert². Dazu wurden die elektrischen und magnetischen Dipolmomente mit Hilfe zweier Methoden berechnet. Eine davon ist die *static exchange*-Methode (kurz: STEX). Mit Hilfe des Hartree-Fock-Verfahrens berechnet das Programm die Wellenfunktionen des Moleküls im Grundzustand. Durch das Entfernen eines Elektrons aus dem 1s-Orbital eines Kohlenstoffatoms werden anschließend die Wellenfunktionen für dieses exotische Ion berechnet. Dies ermöglicht die Relaxation der Orbitale zu berücksichtigen, d. h., die verminderte Abschirmung der äußeren Orbital vom Kern. Mit Hilfe der STEX-Methode können somit Übergänge vom Grundzustand in einen angeregten Zustand simuliert werden. Der angeregte Zustand ergibt sich dabei aus der Wellenfunktion des Ions, mit einem zusätzlichen Elektron in einer der vorher unbesetzten äußeren Orbitale. Dieses Verfahren wurde bereits zur Simulation von Absorptionsspektren in der Nähe von Absorptionskanten (engl.: *near-edge x-ray absorption fine structure*, kurz: NEXAFS) erfolgreich eingesetzt [83] aber auch zur theoretischen Untersuchung von optischer Aktivität aufgrund von Innerschalenanregung [84]. Die Wellenfunktionen des Moleküls werden bei der Hartree-Fock-Methode aus den Ein-Elektron-Wellenfunktionen der Atome ermittelt. Für die Näherung der Wellenfunktionen werden verschiedene Basissätze angeboten. Zur Berechnung der Eigenschaften von Saccharose wurde der sogenannte „6-31G**“-Basissatz verwendet [85, 86]. Dabei werden die inneren Orbitale mittel sechs, die Valenzorbitale mittels drei Gaußfunktionen genähert. Für das in Abbildung 4.5 gekennzeichnete Kohlenstoffatom ergab sich aus der Berechnung eine Drehstärke von $-1.2 \times 10^{-55} \text{C}^2 \text{m}^3/\text{s}$. Der Wert liegt somit in der erwarteten Größenordnung. Vergleichend wurde die Berechnung mit einer weiteren quantenchemischen Methode wiederholt, wobei die im Programmpaket DIRAC implementierte zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl.: *time-dependent density functional theory*, kurz: TD-DFT) Verwendung fand. Die TD-DFT beschreibt die Eigenschaften der Moleküle mit Hilfe von Funktionalen, die von der ortsabhängigen Elektronendichte abhängen. Ein kritischer Punkt bei diesen Berechnung ist die Wahl des Funktionals, das die Austauschkorrelation behandelt [87]. Als zuverlässig zur Beschreibung

²Die für die Berechnungen notwendigen Atompositionen wurden von <http://www.nyu.edu/pages/mathmol/library/sugars/> übernommen.

von Röntgenabsorptionsspektren hat sich das „CAM-B3LYP“-Funktional erwiesen [88]. Daher wurde dieses auch zur Berechnung der Rotatorstärke des Zuckers zusammen mit dem „6-31G**“-Basissatz verwendet. Diese Methode lieferte ebenfalls einen Wert der Rotatorstärke von $-1.2 \times 10^{-55} \text{ C}^2\text{m}^3/\text{s}$ für einen Übergang. Die Berechnung mit Hilfe der STEX-Methode dauerte bei der Verwendung von sechs Prozessorkernen rund vier Tage, die Berechnung mittels TD-DFT etwa einen Tag länger.

Mit Hilfe der Gleichung 4.27 und der berechneten Rotatorstärken ergibt sich eine Drehung bei einer Photonenenergie von 12,914 keV von rund 0,9 arcsec, was sehr gut dem gemessenen Wert entspricht. Der Effekt dieser extrem kleinen Drehung von etwa einer Bogensekunde kann demnach auf die chirale Deformation der 1s-Orbitale bestimmter Kohlenstoffatome des Zuckers zurückgeführt werden. Da die Messung entfernt von Resonanzen stattfindet, ist es möglich, Substanzen zu untersuchen, deren Absorption bei kleinen Wellenlängen bzw. im Bereich um die Resonanzen herum zu stark sein würde. Auch die Absorption der in diesem Experiment verwendeten Probe wäre in der Nähe der K-Kante sehr stark, da der Zucker in Wasser gelöst war. Mit der hier gezeigten Methode ist es demnach möglich, die Chiralität von Substanzen zu untersuchen, die aufgrund der Absorption mit herkömmlichen Methoden nicht zugänglich sind.

Da die Rotation der Polarisation eng mit der unterschiedlichen Absorption von links und rechtszirkular polarisierter Strahlung verbunden ist, verursacht jeder Durchgang von Licht durch ein optisch aktives Medium auch eine zusätzliche Elliptizität der Strahlung. Im Gegensatz zur Drehung der Polarisation, die vom energetischen Abstand der Photonenenergie zur Resonanz abhängt, benötigt die Abschätzung der Elliptizität die Form der Absorptionslinie. Wie im Modell des harmonischen Oszillators geht dabei unter anderem die Linienbreite ein. Eine Abschätzung der Elliptizität erfordert daher zusätzliche Annahmen und wurde aufgrund der fehlenden Zweckmäßigkeit nicht durchgeführt.

4.4 Linearer Dichroismus in Polyimid

Kunststoffe aus Polyimid werden seit einigen Jahren in vielen Bereichen der Technik eingesetzt. So können Polyimide beispielsweise in der Elektrotechnik als Isolator für Vakuum- oder Luftfahrtanwendungen gefunden werden. Im Röntgenbereich werden Polyimide häufig als Ersatz für das giftige Beryllium als Vakuum- und Probengefäßfenster sowie als Substrat verwendet. Das bekannteste Polyimid ist Kapton[®] der Firma DUPONT. Die Struktur und Zusammensetzung von Polyimiden unterscheidet sich je nach Herstellungsverfahren. So weisen bei Folien aus Kapton HN die Polymerketten eine Vorzugrich-

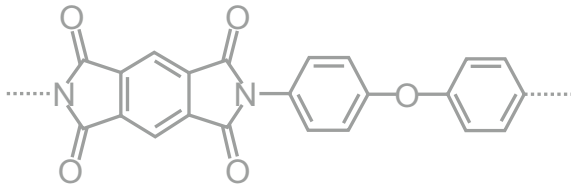


Abbildung 4.6: Chemische Struktur des Kaptons (aus [89]). Die Grundstruktur der Polymerketten (Monomer), besteht aus 2 Stickstoff-, 5 Sauerstoff-, 22 Kohlenstoff- und 10 Wasserstoffatomen.

tion auf [89]. Im sichtbaren Bereich zeigt sich daher eine Doppelbrechung der Folie [90]. Abbildung 4.6 zeigt die Struktur eines Monomers des Kaptons.

Im Bereich kürzerer Wellenlängen sind polarisationsändernde Effekte an organischen Substanzen nur in der Nähe von Absorptionskanten bekannt. Dabei wurde kürzlich Doppelbrechung in einen anisotropen Kristall an der Brom-K-Kante nachgewiesen [7]. Da in diesem Fall die Doppelbrechung sensitiv auf die Orientierung der Brombindung ist, können durch zweidimensionale Aufnahmen Informationen über die Struktur der Substanz, wie z. B. Domänen, erhalten werden [91]. Die Messung des linearen Dichroismus an der Kohlenstoff-K-Kante zur Strukturuntersuchung hat sich hingegen seit zwei Jahrzehnten etabliert (z. B. [50, 51]). Der Dichroismus erlaubt, wie die Doppelbrechung, Rückschlüsse auf die Orientierung der Moleküle und Bindungen, was in der Dichroismus-Mikroskopie genutzt wird [50]. Doppelbrechung und Dichroismus sind in der Nähe von Resonanzen am stärksten. Daher ist Dichroismus mit Photonenenergien weit über der K-Kante bisher nicht bekannt, obwohl es bereits Versuche gab, diesen an Polaroid nachzuweisen [10]. Im Gegensatz zur optischen Aktivität können allein elektrische Dipolübergänge für den Dichroismus verantwortlich sein. Es ist aber auch bekannt, dass elektrische Quadrupolübergänge einen starken Einfluss auf die Absorption im Röntgenbereich haben [92].

An der K-Kante des Kohlenstoffes zeigte sich bereits bei einem dem Kapton ähnlichen Polyimid ein deutlicher Dichroismus beim Übergang eines K-Elektrons in ein äußeres Molekülorbital aufgrund von Dipolübergängen [93]. Da die Schwächung von Strahlung beim Durchgang durch ein Medium nicht nur auf der Photoabsorption beruht, sondern auch auf Streuung, kann Dichroismus auch auf die zuletzt genannte zurückgeführt werden. Im Folgenden wird gezeigt, wie die Streuung an Kapton zu Dichroismus des transmittierten Strahls führt.

4.4.1 Ursachen des Röntgendichroismus

Bei der Absorption verhält sich die transmittierte Intensität gemäß dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetzes $I = I_0 \exp(-\mu t)$, wobei μ der Absorptionskoeffizient und t

die Dicke des durchstrahlten Mediums bezeichnen. Im Röntgenbereich setzt sich der Absorptionskoeffizient aus drei Anteilen zusammen: Photoabsorption sowie kohärente und inkohärente Streuung:

$$\mu = \mu_{photo} + \mu_{coh} + \mu_{incoh}. \quad (4.28)$$

Bei höheren Photonenenergien werden diese Effekte noch durch die Paarbildung ergänzt. Im Folgenden werden die drei Prozesse unterhalb der Paarbildungsenergie vor allem im Hinblick auf Dichroismus genauer beschrieben.

Die Photoabsorption μ_{photo} kann, wie in Kapitel 2 gezeigt, mit Hilfe des Imaginärteils der Streufaktoren f_j der Atome beschrieben werden ($\mu \propto \sum_j f_j''$). Diese Dispersionskorrekturen sind in der Nähe von Absorptionskanten stark polarisationsabhängig [94]. Nach Kapitel 2 folgen diese den entsprechenden Beziehungen für einen harmonischen Oszillator:

$$f_j'' = \frac{\omega^3 \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}. \quad (4.29)$$

In Atomen sind jedoch die verschiedenen Übergänge aus dem Zustand $|0\rangle$ in den Zustand $|f\rangle$ mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen ω_{0f} und Dämpfungskonstanten Γ_{0f} verbunden. Die einzelnen Übergänge tragen dabei unterschiedlich stark zur Streuung bei, was durch die Oszillatorstärke g_{0f} ausgedrückt wird. Daher ergibt sich für den Imaginärteil des Streufaktors [16]

$$f_j'' = \sum_0 \sum_f g_{0f} \frac{\omega^3 \Gamma_{0f}}{(\omega_{0f}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_{0f}^2 \omega^2}. \quad (4.30)$$

Die Summe der Faktoren g_{0f} über alle in Frage kommenden Übergänge zu den Zuständen $|f\rangle$

$$\sum_f g_{0f} = N \quad (4.31)$$

entspricht nach der Thomas-Reiche-Kuhn-Regel der Anzahl N der Elektronen, die sich im Grundzustand $|0\rangle$ befinden [16]. D. h. für Übergänge aus der K-Schale ist $N = 2$. Die Oszillatorstärken g_{0f} berechnen sich quantenmechanisch in Dipolnäherung aus [95]:

$$g_{0f} = \frac{2m}{\hbar} \omega_{0f} |\langle 0 | \vec{e} \cdot \vec{r} | f \rangle|^2, \quad (4.32)$$

wobei der Ortsoperator \vec{r} mit dem Vektor der Polarisation \vec{e} multipliziert wird. Die Übergangsmomente in Molekülorbitale, die aufgrund ihrer Bindung eine starke Vorzugsrichtung aufweisen, sind deshalb stark polarisationsabhängig. So erklärt es sich, dass es vor

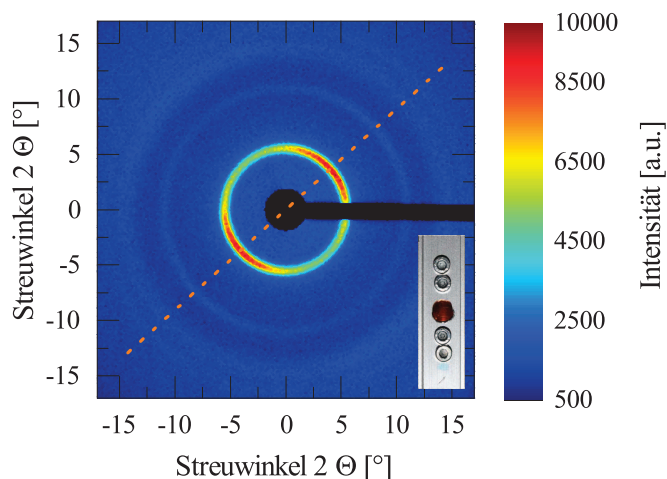


Abbildung 4.7: Weitwinkel Aufnahme von Kapton. Diese weist u. a. bei einem Streuwinkel von $2\Theta = 5,7^\circ$ ein starkes Maximum auf. Zudem zeigt sich eine diagonale Vorzugsrichtung, die der Ausrichtung der Molekülketten in der Probe entspricht (gestrichelte Linie). Die Probe bestand aus 30 Folien, die mittels des abgebildeten Halters geklemmt wurden.

allem in der Nähe der Resonanzen zu starken Dichroismus kommen kann. Für Photonenenergien weit über der K-Kante ist daher kein Dichroismus durch den Photoeffekt zu erwarten. Hingegen ist im Bereich von bis zu einigen 100 eV hinter der Absorptionskante, wo das Elektron eine Streuung an der Molekülstruktur erfährt (EXAFS-Bereich), Dichroismus bekannt. Diese Art des Dichroismus wird zur Strukturaufklärung von Festkörpern verwendet [96].

Die Intensität der durch die Probe transmittierten Strahlung wird nicht nur durch Photoabsorption verringert, sondern auch durch die Streuung an den Elektronen. Diese kann kohärent erfolgen, durch die in Kapitel 2 beschriebenen Thomson-Streuung, oder inkohärent, wodurch sich die Photonenenergie ändert (*Compton-Streuung*). Existiert in der Probe eine gewisse Ordnung der Moleküle, können die kohärent gestreuten Wellen mit einander interferieren. Besonders stark ist dieser Effekt bei Kristallen (vgl. Abschnitt 2.2). Aber auch Kunststoffe wie Kapton weisen in einem kleinen Bereich Nahordnung auf, wodurch es zu Beugungsmaxima unter einem bestimmten Beugungswinkel Θ kommt. Dieser Winkel ist durch die Braggbedingung $2d \sin \Theta = n\lambda$ gegeben, wobei d einem charakteristischen Abstand entspricht, z. B. die Länge oder der Abstand von Molekülen oder Monomeren in einem Festkörper. Auf einem Schirm hinter der Probe werden diese Beugungsmaxima im Allgemeinen als Kreise sichtbar. Ist jedoch eine Vorzugsrichtungen vorhanden, so werden aus den Kreisen Kreissegmente, wie in einer Aufnahme der Weitwinkelstreuung von Kapton deutlich wird. Abbildung 4.7 zeigt die Aufnahme, durchgeführt an der Mikrofokusdrehanodenanlage. Dazu wurde ein Folienstapel aus 30 Kaptonfolien in den Strahl gebracht und mit Hilfe einer röntgenempfindlichen Bildplatte die Verteilung der gestreuten Strahlung registriert. Der Abstand zwischen Probe und Bildplatte betrug 29,5 cm. Das Beugungsbild zeigt ein starkes Maximum bei einem Beugungswinkel von

$2\Theta \approx 5,7^\circ$, das auf den Ortsraum transformiert einem Abstand von 1,6 nm entspricht. Dieser Wert stimmt mit anderen Experimenten überein und entspricht dem Gitterabstand des 020-Reflexes von Kapton (siehe [89]). Die Länge von 1,6 nm ist die Ausdehnung zweier zu einander verkippter Monomere. Die Variation der Intensität über das Azimut bei gleichem Streuwinkel zeigt, dass ein signifikanter Teil der Polymerfasern entsprechend einer Vorzugsrichtung ausgerichtet ist. Die Intensität $I(2\Theta)$ bei einem bestimmten Streuwinkel 2Θ weist somit eine azimutale Verteilung $V(\alpha)$ auf, mit dem Azimutwinkel α . Erfolgt die Streuung mit polarisiertem Licht, so ist die gestreute Intensität, bei der die Polarisation parallel zur Beugungsebene liegt, um den Faktor $\cos^2 2\Theta$ kleiner als wenn die Polarisation senkrecht zur Beugungsebene liegt (vgl. Abbildung 2.1). Das heißt, die Verteilung $V(\alpha)$ wird mit einem die Polarisation beschreibenden Term $P(\alpha)$ multipliziert. Dieser hat die Form

$$P(\alpha) = \cos^2 2\Theta \cos^2(\alpha + \psi) + \sin^2(\alpha + \psi). \quad (4.33)$$

Der Parameter ψ beschreibt den Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes und einer definierten azimutalen Orientierung der Probe. Das heißt, dass bei $\psi = 0$ die Polarisation parallel zur Beugungsebene der in der azimutalen Richtung $\alpha = 0$ gestreuten Strahlung liegt. Die gesamte gestreute Intensität in einem Winkel 2Θ unterscheidet sich also zwischen zwei senkrechten Polarisationsrichtungen:

$$\Delta I(2\Theta) = \int_{0^\circ}^{360^\circ} d\alpha [V(\alpha) (\cos^2 2\Theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha - \cos^2 2\Theta \sin^2 \alpha - \cos^2 \alpha)] \quad (4.34)$$

Für Proben ohne Vorzugsrichtung ($V(\alpha) = \text{const.}$) verschwindet ΔI . Existiert eine Vorzugsrichtung, sodass sich z. B. eine Verteilung in der Form

$$V(\alpha) = I(2\Theta)(1 + S \sin^2 \alpha) \quad (4.35)$$

ergibt, mit dem Faktor S , der die Stärke der Ausrichtung beschreibt, entsteht ein Intensitätsunterschied von

$$\Delta I(2\Theta) = \frac{\pi}{2} S I(2\Theta) \sin^2 2\Theta. \quad (4.36)$$

Dies bedeutet, dass der Intensitätsunterschied nicht nur größer wird, je besser die Ausrichtung der Moleküle in der Probe ist, sondern auch je mehr Intensität in große Winkel 2Θ gestreut wird. Für Winkel $\Theta < 20^\circ$ kann $\sin^2 2\Theta$ mit $4 \sin^2 \Theta$ genähert werden. Mit Hilfe der Bragg-Bedingung ergibt sich daraus eine Proportionalität von $\sin^2 2\Theta$ zum Quadrat der Wellenlänge λ . Die Abhängigkeit von $I(2\Theta)$ kann über die Intensität von kristallinen Pulverproben zu $I(2\Theta) \propto \lambda^2$ abgeschätzt werden [97], was eine Abhängigkeit

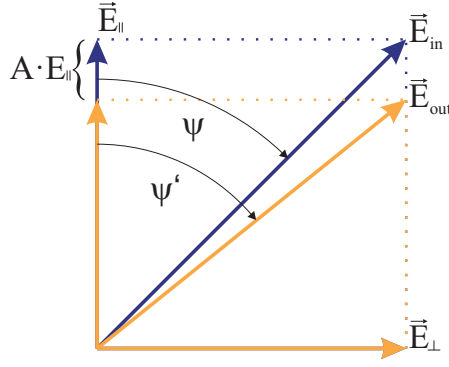


Abbildung 4.8: Erklärung der Polarisationsdrehung durch Dichroismus. Aufgrund der unterschiedlichen Transmission der Polarisationskomponenten, die durch die Projektion parallel und senkrecht zu einer optischen Achse entstehen, kommt es bei der Addition beider nach der Probe zu einer veränderten Polarisationssebene.

von $\Delta I(2\Theta) \propto \lambda^4$ ergibt. Im harten Röntgenbereich ist daher mit einem kleinen Effekt zu rechnen. Die unterschiedliche Streuung der Polarisationskomponenten führt zu Unterschieden im Term μ_{coh} des linearen Absorptionskoeffizienten. Durch Ableitung des Lambert-Beerschen-Gesetzes ergibt sich die in der Tiefe z im Bereich dz absorbierte Intensität von

$$\frac{dI}{dz} = -I_0 \mu \exp(-\mu z) = -I_0 (\mu_{photo} + \mu_{coh} + \mu_{incoh}) \exp(-\mu z). \quad (4.37)$$

In der Tiefe z wird demnach

$$\frac{dI_{scatt}}{dz} = I_0 \mu_{coh} \exp(-\mu z) \quad (4.38)$$

an Intensität gestreut. Diese wird auf dem Weg zum Detektor ebenfalls absorbiert, was unter Vernachlässigung des Streuwinkels zu

$$\frac{dI_{scatt}}{dz} = I_0 \mu_{coh} \exp(-\mu z) \exp[-\mu(t-z)] \quad (4.39)$$

führt. Hierbei ist t die Dicke der Probe. Die gesamte gestreute Intensität beträgt nach Integration

$$I_{scatt} = I_0 \mu_{coh} t \exp(-\mu t). \quad (4.40)$$

Unterschiede in der gestreuten relativ zur transmittierten Intensität $I_t = I_0 \exp(-\mu t)$ hängen somit von der Differenz der Koeffizienten μ_{coh} für senkrecht und parallel zu einer Achse polarisierten Lichts ab:

$$(I_{scatt,\parallel} - I_{scatt,\perp}) / I_t = (\mu_{coh,\parallel} - \mu_{coh,\perp}) t. \quad (4.41)$$

Diese Gleichung zeigt klar den Zusammenhang von Dichroismus und polarisationsabhängiger Streuintensität. Um diesen Effekt von anderen in der Nähe von Absorptionskanten zu trennen, muss mit Photonenenergien weit oberhalb dieser gearbeitet werden. Daher bedarf es einer präzisen Messmethode, um die Änderungen der Intensität detektieren zu können. Da Dichroismus zu einer Drehung der Polarisations Ebene führt, sind Präzisionsröntgenpolarimeter ein geeignetes Mittel solch kleine dichroitische Effekte nachzuweisen. Anhand von Abbildung 4.8 wird dargestellt, wie Dichroismus zur Drehung der Polarisation beiträgt. Durch die geringere Transmission einer Polarisationskomponente um den Faktor $(1 - A)$ verändert sich der Winkel ψ zwischen dieser Komponente des elektrischen Feldes E und der Polarisationsrichtung von

$$\tan \psi = \frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}} \quad (4.42)$$

zu

$$\tan \psi' = \frac{E_{\perp}}{(1 - A)E_{\parallel}} = \frac{\tan \psi}{1 - A}. \quad (4.43)$$

Die Winkeländerung der Polarisation ist somit abhängig vom Winkel des E-Feldvektors zur optischen Achse der Probe ψ und beträgt

$$\Delta\psi = \psi' - \psi = \arctan\left(\frac{\tan \psi}{1 - A}\right) - \psi. \quad (4.44)$$

Für kleine Unterschiede der Transmission ($A \ll 1$) ergibt sich eine sinusförmige Abhängigkeit mit der Periodizität von 180° :

$$\Delta\psi \approx \sin(2\psi) \frac{A}{2}. \quad (4.45)$$

Der Wert A ist hier definiert als Unterschied der E-Feldkomponenten senkrecht und parallel zur optischen Achse der Probe. Für den relativen Unterschied der Intensität I_{\parallel} und I_{\perp} ergibt sich

$$(I_{\perp} - I_{\parallel})/I_{\perp} \approx 2A. \quad (4.46)$$

Da mittels hochpräziser Röntgenpolarimetrie Drehungen im Bogensekundenbereich nachgewiesen werden können, ist es möglich linearen Dichroismus im Bereich von 10^{-5}

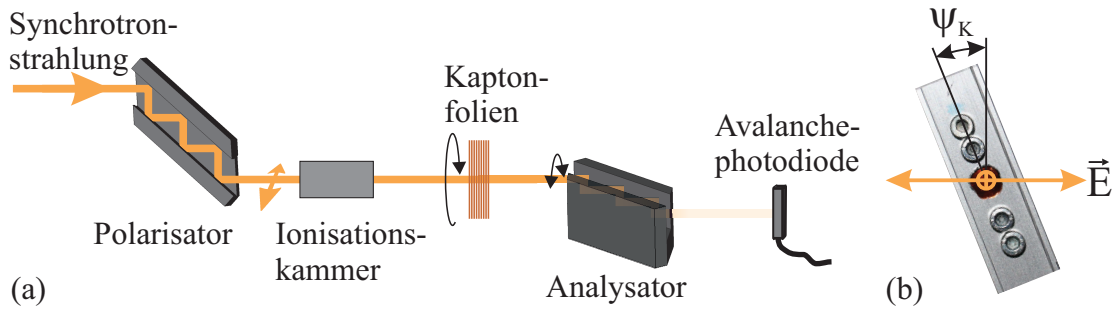


Abbildung 4.9: (a) Prinzipskizze des Aufbaus, mit dem der Dichroismus an Kapton gemessen wurde. Die Messung wurde sowohl an PETRA III als auch an der ESRF durchgeführt. (b) Definition des azimutalen Winkels der Kaptonprobe. Diese bestand aus 30 gleich orientierten Folien in einem Halter.

zu detektieren. Die Differenz der Transmission A kann mit Hilfe der Absorptionskoeffizienten μ dargestellt werden:

$$2A \approx \frac{\exp(-\mu_{\perp}t) - \exp(-\mu_{\parallel}t)}{\exp(-\mu_{\perp}t)}. \quad (4.47)$$

Da die Differenz der beiden Absorptionskoeffizienten klein ist, kann diese Gleichung durch

$$2A \approx (\mu_{\parallel} - \mu_{\perp})t \quad (4.48)$$

genähert werden. Vergleicht man diesen Ausdruck mit Gleichung 4.41, zeigt sich, dass die Differenz der gestreuten Intensitäten der beiden Polarisationskomponenten gleich dem Intensitätsunterschied im transmittiertem Strahl entspricht. Mit Hilfe der Transmission T der Probe kann der relative Unterschied des linearen Absorptionskoeffizienten

$$\frac{\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}}{\mu} = -\frac{2A}{\ln T} \quad (4.49)$$

bestimmt werden ($\mu \approx \mu_{\perp} \approx \mu_{\parallel}$), der je nach Transmission der Probe mit einer Genauigkeit von 10^{-5} bestimmt werden kann.

4.4.2 Experimenteller Nachweis des Dichroismus

Um zu überprüfen, ob in Kapton auch im Röntgenbereich Effekte auftreten, die den Polarisationszustand ändern, wurde ein Stapel aus 30 Folienstücken untersucht. Dazu wurden

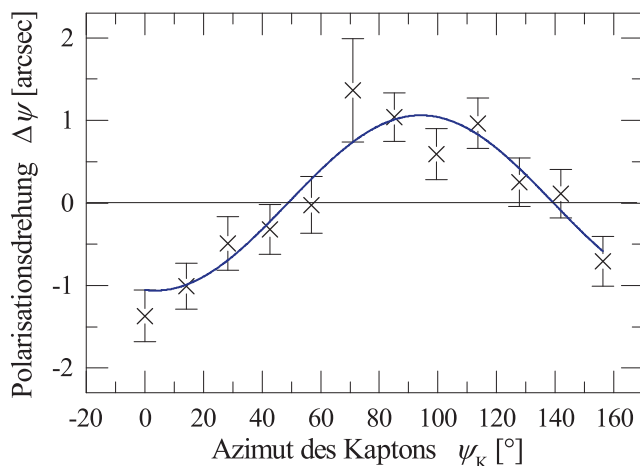


Abbildung 4.10: Polarisationsdrehung von Röntgenstrahlung aufgrund des Dichroismus von Kapton für verschiedene azimutale Winkel der Probe. Es wurde eine Stapel aus 30 Folie mit einer Dicke von jeweils $50\ \mu\text{m}$ bei einer Photonenenergie von $14,41\ \text{keV}$ untersucht. Bei rund 50° und 140° liegen die meisten Molekülketten senkrecht bzw. parallel zur Polarisationsrichtung der Röntgenstrahlung.

die Stücke aus einer Folie herausgeschnitten, unter Berücksichtigung der Richtung gestapelt und mittels eines Aluminiumhalters geklemmt. Eine erste Untersuchung erfolgte am Synchrotron PETRA III mit Hilfe von Channel-Cut-Kristallen bei einer Photonenenergie von $12,914\ \text{keV}$. Die Polarisationsreinheit betrug bei diesem Experiment 8×10^{-8} . Hierbei wurden zwei azimutale Positionen des Kaptonstapels untersucht. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurde abwechselnd eine Auslöschungskurve ohne Probe, mit Probe bei 0° und mit Probe bei 45° gemessen, wobei diese Schritte 21 mal wiederholt wurden. Zwischen den Wiederholungen erfolgte jeweils eine Rejustage des Aufbaus, d. h. eine Überprüfung der Reflexionswinkel von Polarisator- und Analysatorkristall. Die Definition des azimutalen Winkels der Probe ist in Abbildung 4.9 (b) gezeigt. Bei 45° war keine signifikante Änderung der Polarisation messbar. An der zweiten Position wurde jedoch eine Drehung der Polarisationssebene von $0,8 \pm 0,3$ Bogensekunden nachgewiesen. Zur genaueren Untersuchung des Effektes wurde das Experiment am Synchrotron ESRF wiederholt. Hier wurde bei einer Photonenenergie von $14,41\ \text{keV}$ gearbeitet, wobei die Channel-Cut-Kristalle für die 840-Reflexion optimiert waren. Die Polarisationsreinheit bei diesem Experiment betrug $1,1(1) \times 10^{-8}$.

Das Azimut des Kaptonstapels wurde in 14° Schritten von 0 bis 156° variiert, um eine Systematik der Polarisationsänderung zu erkennen. Abbildung 4.9 zeigt ein Schema des Versuchsaufbaus und erläutert die Drehrichtung des Kaptons. An jeder Position wurde sowohl mit als auch ohne Probe gemessen, um im Vergleich Unterschiede in den Auslöschungskurven zu erkennen. Auch hier erfolgte eine Überprüfung der Polarisator- und Analysatorwinkel vor jedem neuen Schritt. Es zeigte sich, dass die Drehung der Polarisation erneut abhängig von der azimutalen Orientierung des Kaptons ist. Die Abhängigkeit des Drehwinkels der Polarisation über den azimutalen Winkel des Kap-

tons ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen die Unsicherheit, die durch die Anpassung der Auslöschungskurve mittels Parabel entsteht. Die Abhängigkeit der Polarisationsdrehung entspricht einer Sinusfunktion mit einer Periode von 180° . Der maximale Drehwinkel der Polarisation beträgt $1,1(1)$ Bogensekunde. Eine Elliptizität konnte in diesem Experiment nicht nachgewiesen werden. Doppelbrechung wie im Sichtbaren kann somit ausgeschlossen werden, da eine Phasenverschiebung zwischen den beiden Polarisationskomponenten zu einer Periode von 90° führen würde. Zudem entspräche bei einem maximalen Drehwinkel von einer Bogensekunde die Phasenverschiebung $0,3^\circ$, was mit einer Elliptizität von 5×10^{-4} korrespondiert, die eindeutig ausgeschlossen wurde. Der Effekt muss vielmehr dem zuvor beschriebenen Dichroismus von Kapton zugeschrieben werden. Aus der Anpassung der Messkurve mit Hilfe einer Sinusfunktion ergibt sich somit ein Unterschied der Transmission der E-Felder von $A = 1,1(1) \times 10^{-5}$ und der Intensitäten von $2A = 2,2(2) \times 10^{-5}$. Solch ein extrem kleiner Unterschied kann mit konventionellen Methoden nur schwer nachgewiesen werden. Bei diesen wird entweder die Polarisation durch Änderung des Undulators gedreht [98], oder die Probe relativ zur Polarisation des Strahls rotiert. Bei beiden Varianten wird direkt hinter der Probe die Intensität gemessen. Die Genauigkeiten dieser Messungen sind daher von der Polarisationsreinheit des Undulators, die sich jedoch durch dessen Bewegung ändern kann, bzw. durch die Variation der Transmission über der Probe abhängig. Bei der Messung des Dichroismus mit Hilfe des Polarimeteraufbaus treffen demgegenüber an jeder Position ψ – außer bei Vielfachen von 90° – beide Polarisationskomponenten in Bezug zur optischen Achse des Kaptons gleichzeitig auf die Probe. Insbesondere bei $\psi = 45^\circ$ führt dies dazu, dass der Transmissionsunterschied direkt, ohne Veränderungen der Probe oder der optischen Komponenten vor der Probe, mit hoher Genauigkeit gemessen werden kann. Die Rotation der Probe mit anschließender Messung der Polarisationsänderung wie in diesem Experiment ist nur notwendig, wenn die Orientierung nicht bekannt ist. Andernfalls genügt eine Messung der Polarisationsänderung bei $\psi = 45^\circ$. Die Transmission der 30 Lagen Kapton bei der Photonenenergie von $14,4 \text{ keV}$ betrug im Experiment $78(1)\%$. Aus dieser kann die relative Änderung des Absorptionskoeffizienten zu

$$\frac{\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}}{\mu} \approx 9 \times 10^{-5} \quad (4.50)$$

bestimmt werden. Ein Vergleich der Orientierung der Probe, die mit Hilfe der Weitwinkelstreuung erhalten wurde, zeigt, dass die parallel zur langen Molekülachse liegende Polarisationskomponente stärker absorbiert wird als die senkrechte.

4.4.3 Vergleich mit polarisationsabhängiger Streuung

Eine höhere Absorption des parallel zur Faserachse des Polymers polarisierten Lichtes kann mit einer höheren Streuung im Vergleich zur senkrechten Polarisation begründet werden. Die Beugungsmaxima, die die Ausrichtung der Molekülfasern zeigen, beispielsweise der 020-Reflex, haben in diesem Fall eine Beugungsebene parallel zur Polarisation. Daher sind diese Maxima um den Faktor $\cos^2 2\Theta$ gegenüber der senkrechten Polarisation vermindert. Diese Beugungsmaxima wären demnach bei senkrechter Polarisation stärker und es wäre eine höhere Absorption senkrecht zur Faserachse zu erwarten. Da diese Beugungsmaxima von Strukturen im Nanometerbereich stammen, sind die Beugungswinkel klein gegenüber anderen Beugungsebenen und dementsprechend weicht $\cos^2 2\Theta$ nur geringfügig von eins ab. Die erhöhte Streuung ist daher auf die Beugungsmaxima von kleineren Strukturen senkrecht zur Faserachse zurückzuführen, da diese größere Beugungswinkel besitzen und bei parallel zur Faserachse liegender Polarisation einen um $1/\cos^2 2\Theta$ höheren Wert besitzen als bei senkrecht dazu liegender Polarisation. Um dies zu überprüfen, wurde ein polarisationsabhängiges Weitwinkelstreuexperiment durchgeführt. Dieses erfolgte am Mikrofokusdrehanodensystem. Die durch die Parallelstrahl-optik kollimierte Strahlung wurde mittels eines 1,3 mm dicken Siliziumkristalls polarisiert. Dazu wurde wie in 3.3 beschrieben der Borrmann-Effekt genutzt. Als Probe diente derselbe Stapel aus Kaptonfolien wie bei der Messung des Dichroismus. Zur Detektion wurde ein in zwei Dimensionen auflösender Detektor PILATUS 100K der Firma DECTRIS verwendet. Dieser ist in der Lage, Zählraten von bis zu 10^6 Photonen pro Sekunde und Pixel zu detektieren. Neben den gestreuten Photonen konnte somit auch der direkte, transmittierte Strahl gemessen werden, um diesen als Kalibrierung verwenden zu können. Die Größe der einzelnen Pixel betrug $172 \mu\text{m}$. Zwischen Kristall und Probe befand sich eine $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ große Blende, die zum einen die Auflösung der Beugungsmaxima erhöhte, zum anderen die Streuung von der Rückseite des polarisierenden Kristalls blockte. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 25 mm. Um Unterschiede zwischen den beiden Stellungen der Polarisation zur Vorzugsrichtung der Probe zu messen, wurde das Azimut der Probe so eingestellt, dass die Polarisation einmal parallel und einmal senkrecht zur Vorzugsrichtung der Molekülfasern lag. In Abbildung 4.11 sind die beiden Streuaufnahmen mit unterschiedlichen Skalierungen dargestellt. Vor allem im Bereich von $2\Theta = 13^\circ$ bis 24° ist ein deutlicher Unterschied der Aufnahmen zu erkennen. Während bei der zur Polarisation senkrechten Orientierung der Vorzugsachse keine starke azimutale Variation der Intensität zu erkennen ist, ergibt sich bei der parallelen Orientierung eine starke Verteilung. In Abbildung 4.12 sind die jeweiligen Photonenzahlen

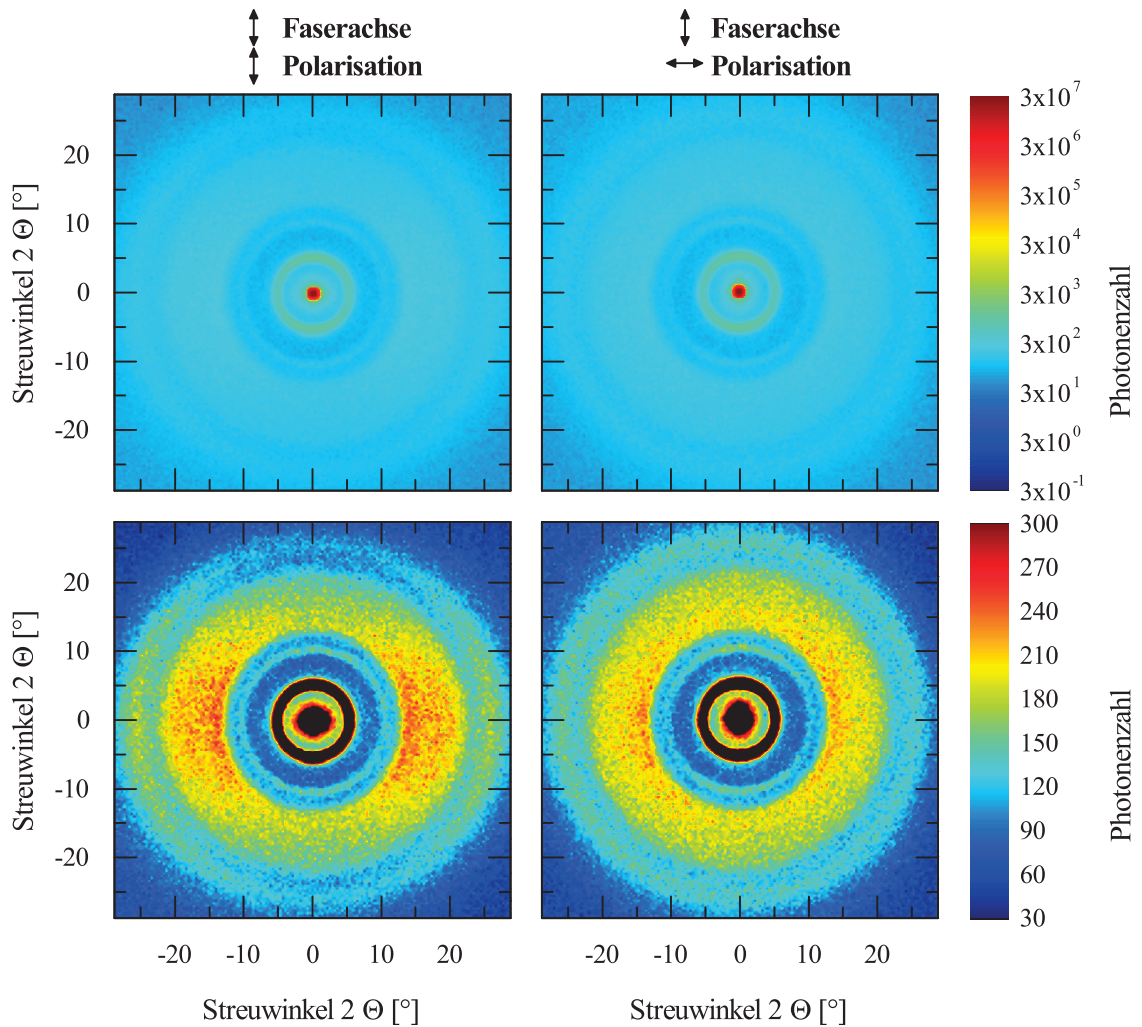


Abbildung 4.11: Polarisationsabhängige Aufnahme der Weitwinkelstreuung an Kapton für zwei unterschiedliche Orientierungen der Polarisation zur Probe. Durch die Verwendung eines Detektors mit hohem dynamischen Bereich konnten gestreuten Photonen zusammen mit dem direkten Strahl über mehr als 7 Größenordnungen hinweg gemessen werden (obere Grafiken). Durch eine passende Skalierung werden die Unterschiede in den Streuaufnahmen aufgrund der Orientierung der Probe sichtbar (untere Grafiken).

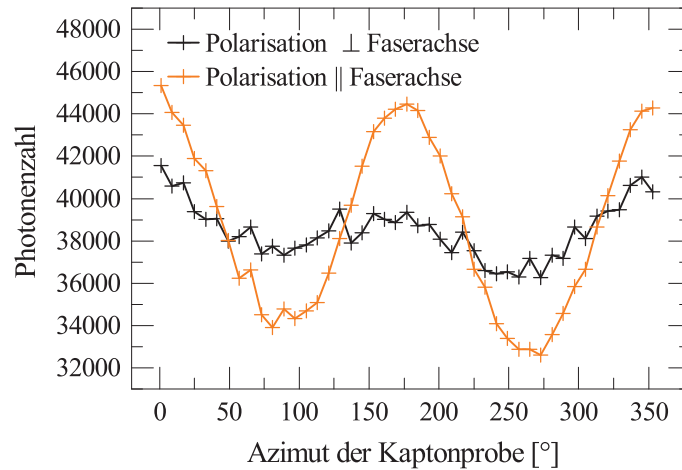


Abbildung 4.12: Anzahl der Photonen im Bereich von $2\Theta = 13^\circ$ bis 24° über verschiedene Azimutwinkel der in Abbildung 4.11 dargestellten Messung. Die Maxima und Minima der beiden Kurven unterscheiden sich um jeweils rund 10% aufgrund der polarisationsabhängigkeit der Streuung.

in diesem Streuwinkelintervall über das Azimut aufgetragen. Die maximalen Variationen ergeben sich durch die zuvor genannte Änderung der Streuintensität durch den Term $(1 - \cos^2 2\Theta) = \sin^2 2\Theta$, die in diesem Bereich 5% bis 17% beträgt. Tabelle 4.2 zeigt für vier verschiedene Streuwinkelintervalle die Unterschiede der Gesamtphotonenzahl für beide Orientierungen der Probe normiert auf die Photonenzahl des transmittierten Strahls. Bei größeren Streuwinkeln werden größere Differenzen der Intensität deutlich.

Für Kupfer- K_α -Strahlung ergibt sich durch die vorherigen Überlegungen ein Dichroismus von $2A = 13(3) \times 10^{-5}$ aufgrund der im Streubild aufgenommenen Intensitätsunterschiede. Da die Differenz der gestreuten Intensitäten in guter Näherung mit λ^4 skaliert, ergibt sich für die am Synchrotron verwendete Wellenlänge ein Dichroismus von $2A = 1.3 \times 10^{-5}$. Dieser Wert ist nahe an dem im Experiment mit dem Polarimeter ermittelten Wert von $2.2(2) \times 10^{-5}$. Die Diskrepanz ergibt sich zum einen aus der Näherung über die Skalierung mit der Wellenlänge, zum anderen wurden in den Streuaufnahmen Winkel von über $28,8^\circ$ nicht erfasst, die aber ebenfalls einen hohen Dichroismus verursachen könnten. Ein weiterer Grund sind gestreute Photonen der Blende, die sich auf den Wert auswirken können. Der Einfluss der wellenlängenabhängigen Streuamplitude ist zu vernachlässigen, da sich diese weit entfernt von Absorptionskanten nur geringfügig ändert.

Diese Messungen zeigen, dass kleinste dichroitische Effekte mittels hochpräziser Röntgenpolarimetrie detektiert werden können. Dabei ist die Polarisationsabhängigkeit der

2Θ -Bereich [°]	Abstände [Å]	Reflexe nach Ref. [89]	$\Delta I/I_0$ in 10^{-5}
3,5 - 9,0	9,8 - 25,2	020	$0,2 \pm 0,8$
9,0 - 13,2	6,7 - 9,8	040	$-0,4 \pm 0,6$
13,2 - 24,4	3,6 - 6,7	060, 080, 001, 100, 101	$7,9 \pm 1,7$
24,4 - 28,8	3,1 - 3,6	010 0, 101	$5,1 \pm 1,1$
3,5 - 28,8			$13,0 \pm 2,4$

Tabelle 4.2: Beiträge der einzelnen Streuwinkelbereiche zum Dichroismus des Kaptons. Dazu wurde die Differenz der Photonenzahlen aus den Streubildern 4.11, die für unterschiedliche Orientierungen der Probe erhalten wurden, durch die Intensität des direkten Strahls geteilt. Zusätzlich sind die intra- und intermolekularen Abstände, die zu den jeweiligen Streuwinkeln beitragen, gegeben, zusammen mit den Netzebenen, die in diese Bereiche fallen.

Streuung nur ein Beispiel, das jedoch zeigt, dass bereits Materialien mit einer wenig ausgeprägten Vorzugsrichtung zu Polarisationsänderungen führen können. Die kleinsten Strukturen verursachen aufgrund des großen Streuwinkels die größten Änderungen. Dies setzt ein Limit für die Präzisionspolarimetrie, wenn Vakuum- oder Probenfenster aus Polyimiden eingesetzt werden. Sollten durch weitere Optimierungen Reinheiten von unter 10^{-10} möglich werden, so können bereits einzelne Fenster die Polarisation messbar beeinflussen. Es ist zudem nicht auszuschließen, dass es in diesem Bereich auch zur Erzeugung elliptisch polarisierten Lichtes kommen kann.

5 Röntgenpolarimetrie für die Kernstreuung

Die Untersuchung von Übergängen in Atomkernen ist ein etabliertes Verfahren zur Strukturaufklärung in der Chemie [99] und in den Materialwissenschaften [100]. In den letzten Jahrzehnten wurden diese Methoden mit Synchrotronstrahlung kombiniert, wodurch viele Experimente beschleunigt werden konnten, aufgrund der hohen Intensität und Parallelität der Strahlung. Dies ermöglichte nicht nur die Struktur von Proben im Nanometerbereich [101, 102], sondern auch grundlegende Effekte beispielsweise in der Quantenoptik zu untersuchen [103]. Im folgenden Kapitel werden kurz die Grundlagen zur Kernspektroskopie an Synchrotronstrahlungsquellen gegeben. Anschließend wird gezeigt, wie mit Hilfe der Präzisionspolarimetrie die Messungen optimiert und dadurch quantenoptische Phänomene nachgewiesen werden konnten. Diese Experimente wurden in Kooperation mit Wissenschaftlern vom Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY und dem Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg durchgeführt.

5.1 Resonante Kernstreuung

Den Nukleonen können ähnlich wie den Elektronen der Atomhülle Energieniveaus zugeordnet werden. Durch die Zuführung von Energie können daher Nukleonen in ein höherenergetisches Niveau angeregt werden. Anders als beim Alpha- oder Betazerfall ändert sich beim Zerfall eines angeregten Atomkerns in den Grundzustand die Nukleonenzahl des Kerns nicht, vielmehr wird ein hochenergetisches Photon emittiert. Je nach Atom kann dessen Energie im Bereich von einigen Kiloelektronenvolt bis hin zu Megaelektronenvolt liegen. Aus theoretischen Überlegungen war bereits vor den Arbeiten von Rudolf Mößbauer bekannt, dass diese Übergänge eine geringe energetische Bandbreite besitzen. Man nahm jedoch an, dass es aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle zu einer starken Verbreiterung der Linie kommt [104]. Mößbauer verwendete in seinem

Experiment eine radioaktive Probe als Quelle und eine das selbe Isotop enthaltende Probe als Absorber. Er erwartete, dass sich aufgrund des Impulsübertrags des Photons auf die Atomkerne die mittlere Energie zwischen den emittierten Photon und des Übergangs im Absorber unterscheiden und somit nur ab einer gewissen thermischen Verbreiterung Streuung im Absorber stattfindet. Stattdessen entdeckte er, dass im Festkörper ein gewisser Anteil an Photonen rückstoßfrei absorbiert wird. Erklärt wird das dadurch, dass das gesamte Kristallgitter den Rückstoß aufnimmt wobei nicht jeder beliebiger Impuls aufgenommen werden kann, da die Gitterschwingungen quantisiert sind. Somit ergibt sich in Abhängigkeit der Temperatur eine gewisse Wahrscheinlichkeit für rückstoßfreie Absorption und Emission, die mit Hilfe des Debye-Waller-Faktors ausgedrückt werden kann. [105]

Die Halbwertsbreite der Zerfälle liegt im Bereich von Nanosekunden bis Mikrosekunden, wodurch sich eine hohe spektrale Reinheit ergibt. Das prominenteste Isotop, das in der Mößbauerspektroskopie Verwendung findet, ist das Eisenisotop ^{57}Fe . Seine Linienbreite beträgt nur 4,66 neV bei einer mittleren Energie von 14,4125 keV [106]. Das ist ein Verhältnis von mehr als 12 Größenordnungen. Spektroskopisch können somit kleinste Änderungen der Energieniveaus nachgewiesen werden, die sich z. B. durch die Hyperfeinaufspaltung in einem Magnetfeld ergeben. Experimentell geschieht dies hauptsächlich durch eine periodische Translation der Quelle oder der absorbierenden Probe, wodurch aufgrund des Dopplereffektes eine Verschiebung der Frequenz der emittierten Photonen oder der Absorptionslinien erreicht wird. Durch die große Empfindlichkeit auf elektrische und magnetische Felder hat sich die Mößbauerspektroskopie in den Material- und Festkörperwissenschaften [100] sowie in der Chemie [99] etabliert, um aus den lokalen Variationen dieser Felder in Molekülen und Festkörpern auf die Struktur der Stoffe schlussfolgern zu können.

Den ersten Vorschlag Synchrotronstrahlung in der Mößbauerspektroskopie einzusetzen machte Ruby bereits im Jahre 1974 [107]. Aber erst elf Jahre später konnte die erste resonante Kernstreuung am Synchrotron mit Hilfe eines angereicherten Yttrium-Eisengranat-Kristalls nachgewiesen werden [108]. Im Vergleich zur herkömmlichen Mößbauerspektroskopie ergeben sich durch die Nutzung von Synchrotronstrahlung gravierende Unterschiede. Hierbei ist zum einen die gepulste Strahlung zu nennen, die üblicherweise Pulsdauern von 10 bis 100 ps aufweist und somit deutlich kürzer ist als die Halbwertszeit der Anregung. Zum anderen ist die energetische Bandbreite der Synchrotronstrahlung wesentlich größer als die Linienbreite. Monochromatoren die üblicherweise am Synchrotron direkt nach dem Undulator eingesetzt werden, haben Bandbreiten im Bereich um 1 eV.

Bei Photonenzahlen von rund 10^{14} Photonen pro Sekunde wie an der Strahllinie ID18 der ESRF ergeben sich bereits aus dem Verhältnis der Linienbreite zur Monochromatorbandbreite weniger als 5×10^3 resonant gestreute Photonen, die aus den verbleibenden rund 10^{14} herausgefiltert werden müssen. Hierbei kann die Eigenschaft genutzt werden, dass die Zerfallszeit deutlich länger andauert als die Pulsdauer des Synchrotrons. Durch zeitliche Diskriminierung kann somit ein Teil der resonant gestreuten Strahlung herausgefiltert werden. Da jedoch aktuelle Elektronik nur Impulsraten von maximal 10^7 pro Sekunde verarbeiten kann, muss durch einen zusätzlichen, hochauflösenden Monochromator die Zählrate weiter gesenkt werden. An ID18 ergibt sich beispielsweise eine Bandbreite von 0,47 meV durch die Verwendung eines hochauflösenden Monochromators [109].

Die Streuung der Synchrotronstrahlung am Atomkern kann elastisch und inelastisch erfolgen. Im letzteren Fall wird beispielsweise ein Teil der Photonenenergie an Phononen übertragen. Ist der Zustand des streuenden Systems vor und nach der Streuung identisch, so erfolgt die Streuung kohärent. Wird jedoch die Energie der Anregung in die Elektronenhülle übertragen, z. B. in Form innerer Konversion, so erfolgt die Streuung inkohärent [106]. Kohärente Streuung führt zu einer stark gerichteten Emission in Bragg-Reflexe oder in Vorwärtsrichtung [106]. Durch die kurzen Synchrotronpulse und deren Bandbreite, werden alle Übergänge vom Grundzustand in eventuell aufgespaltene Niveaus simultan angeregt. Dies führt zu einem räumlich und zeitlich kohärenten Wellenpaket. In einer zeitabhängigen Aufnahme der Intensität ergeben sich durch die verschiedenen Frequenzen, die den energetischen Abständen der Übergänge entsprechen, Interferenz, die sich als sogenannte *Quantum Beats* äußern. Die zeitlichen Abstände dieser Schwingungen liefern charakteristische Informationen über die Hyperfeinstruktur der untersuchten Probe. Spektren der Mößbauerproben können zudem mit Hilfe der konventionellen Methode gemessen werden, indem man sich den Dopplereffekt zunutze macht. Dazu sitzt eine mit dem jeweiligen Isotop angereicherte Folie auf einer sich periodisch und linear bewegendem Einheit (*Mößbauer Drive*). Zudem wurde gezeigt, dass die Probe auch auf einer senkrecht zum Strahl rotierenden Fläche angebracht werden kann, wodurch die zeitliche Information auf den Winkel übertragen wird. Die Probe erscheint dann ähnlich eines Leuchtturms [110]. Genau wie die konventionelle Mößbauerspektroskopie findet die nukleare Kernstreuung am Synchrotron Anwendung in den Materialwissenschaften, zum Beispiel bei der Untersuchung von Nanomaterialien oder Materialien unter extremen Bedingungen [106]. Aber auch grundlegende Fragen können durch das relativ einfache quantenmechanische System geklärt werden, wie z. B. die Bedeutung von Reziprozität

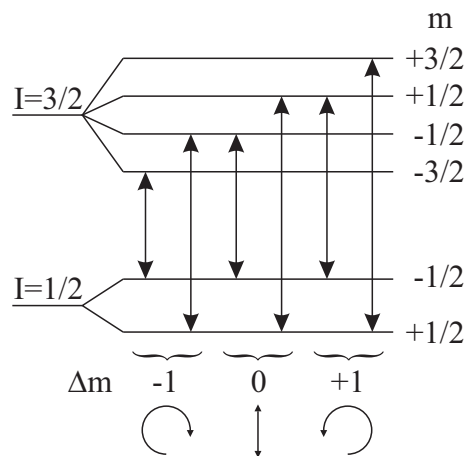


Abbildung 5.1: Aufspaltung der nuklearen Energieniveaus des Eisenisotops 57. Durch die unterschiedlichen Differenzen der magnetischen Quantenzahl m können nur bestimmte Polarisationszustände über die jeweiligen Übergänge gestreut werden.

bei der Streuung von Photonen [111] oder der Nachweis quantenoptischer Phänomene [103].

Wie bereits ausführlich geklärt, ist eine bedeutende Eigenschaft bei der Streuung der Zustand der Polarisation. Ändert sich aufgrund der Streuung der Polarisationszustand, kann ein Polarimeter als Filter verwendet werden. Polarisationsänderung werden durch die Aufspaltung der Energieniveaus in einem Magnetfeld verursacht, wodurch sich verschiedene magnetische Quantenzahlen m für die Niveaus ergeben. Abbildung 5.1 zeigt die Niveaus des ^{57}Fe -Kerns im Magnetfeld. Ein Übergang kann nur angeregt werden, wenn der Drehimpuls des Photons konsistent mit der Differenz der magnetischen Quantenzahlen ist. Bei $\Delta m = 0$ kommt es zur Streuung der linearen Polarisationsanteile des einfallenden Lichtes, bei $\Delta m = \pm 1$ zur Streuung der links- bzw. rechtszirkular polarisierten Anteile. Je nach Ausrichtung des Magnetfeldes zur Polarisation der einfallenden Strahlung wird die einfallende Polarisation in ihre Anteile zerlegt: parallel und senkrecht zum Magnetfeld sowie links- und rechtszirkular bei linearer Polarisation, wobei die Anteile unterschiedliche Streuwahrscheinlichkeiten haben. Damit kommt es zur Änderung der Polarisation während der Streuung. Dies kann durch den Streufaktor f im resonanten Fall ausgedrückt werden [112]:

$$\begin{aligned}
 f = \frac{3}{16\pi} & [(F_{+1} + F_{-1}) \vec{e}_f \cdot \vec{e}_0 \\
 & + i(F_{+1} - F_{-1}) (\vec{e}_f \times \vec{e}_0) \cdot \vec{m} \\
 & + (2F_0 - F_{+1} - F_{-1}) (\vec{e}_f \cdot \vec{m}) (\vec{e}_0 \cdot \vec{m})].
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Die Parameter $F_{\Delta m}$ repräsentieren die resonanten Streuamplituden für die verschiedenen Übergänge mit den Differenzen der magnetischen Quantenzahl Δm . Wie bei der in Ka-

pitel 2 beschrieben Thomson-Streuung erfolgt durch den ersten Term mit den Skalarprodukt der Polarisation \vec{e}_0 des einfallenden und \vec{e}_f des ausfallenden Strahls keine Polarisationsänderung in Vorwärtsrichtung. Erst das Kreuzprodukt im zweiten Term führt zur Drehung der Polarisation, wenn der daraus resultierende Vektor nicht orthogonal zur magnetischen Quantisierungsachse \vec{m} ist. Durch die Differenz der Streuamplituden für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht, beschreibt dieser Term die optische Aktivität der Probe, wobei diese am stärksten für eine parallel zum Strahl magnetisierte Probe ist (*Faraday-Geometrie*). Der letzte Teil beinhaltet die Projektion der Polarisation auf die Magnetisierungsachse. Dadurch kommt es zur linearen Doppelbrechung und zum linearen Dichroismus, wodurch ebenfalls eine Änderung der Polarisation verursacht wird. Diese Änderung findet ihr Maximum für eine senkrecht zum Strahl und 45° zu dessen Polarisation magnetisierte Probe (*Voigt-Geometrie*).

Durch den Einsatz eines Röntgenpolarimeters hoher Reinheit in der Auslöschungsposition, kann der nicht resonant gestreute Anteil um mehrere Größenordnungen unterdrückt werden, während die resonant gestreute Strahlung, die ihre Polarisation verändert hat, den Analysator teilweise passieren kann. Durch die Verwendung von Channel-Cut-Kristallen kann durch die hohe Reinheit auf hochauflösende Monochromatoren verzichtet werden. Toellner *et al.* [113] untersuchten als erste diese Möglichkeit der Polarisationsfilterung, die jedoch seitdem nicht weiter verfolgt wurde. In dieser Arbeit werden die Eigenschaften eines Polarimeters für resonante Kernstreuung mit Hilfe von in Jena hergestellten Channel-Cut-Kristallen genauer untersucht.

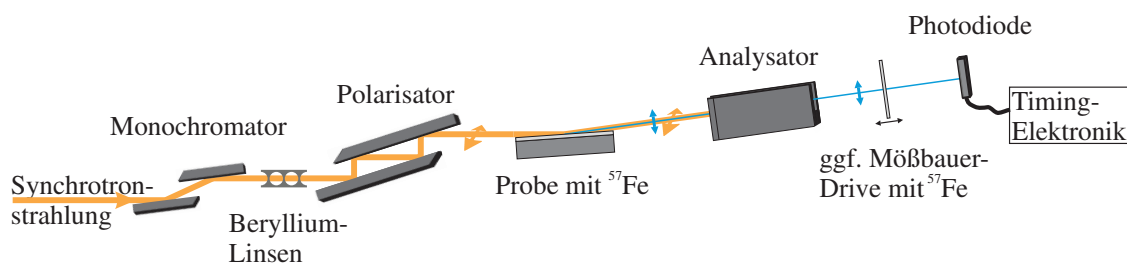


Abbildung 5.2: Prinzipieller Aufbau des Polarimeters für die resonante Kernstreuung an Synchrotronanlagen. Durch die resonante Kernstreuung an einer magnetisierten Probe kann sich der Polarisationszustand der Strahlung ändern und somit den Analysator passieren (durch die blaue Linie symbolisiert), während die Strahlung, die keine resonante Streuung erfährt, durch die hohe Polarisationsreinheit stark unterdrückt wird. Das Spektrum der gestreuten Photonen kann mit Hilfe einer zeitlichen Analyse oder durch die Verwendung eines Mößbauerdrives erhalten werden.

5.2 Channel-Cut-Kristalle für die Kernstreuung

Die in den folgenden Experimenten verwendeten Channel-Cut-Kristalle wurden speziell für die Anwendung in der resonanten Kernstreuung an ^{57}Fe hergestellt [114]. Abbildung 5.2 zeigt schematisch die Platzierung der Kristalle in den Versuchsaufbauten. Es wurden zum einen Proben in Transmission, zum anderen aber auch in Reflexion untersucht. Die blaue Linie soll die resonant gestreuten Photonen verdeutlichen, die aufgrund einer bestimmten Magnetisierung der Probe ihren Polarisationszustand geändert haben. Diese können, abhängig von der genauen Polarisation, den zum Polarisator 90° gedrehten Analysator passieren. Die Photonen, die keine resonante Streuung erfahren, oder deren Polarisation nicht senkrecht zur Beugungsebene des Analysators steht, werden

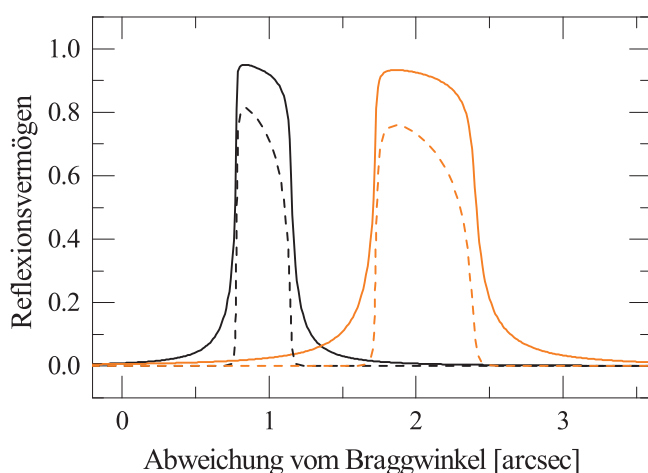


Abbildung 5.3: Reflexionskurven des 840-Reflexes im symmetrischen Fall (schwarz) und bei einem Asymmetriewinkel von $28,1^\circ$ (orange) für eine Photonenenergie von $14,4125\text{ keV}$. Die durchgezogenen Linien zeigen die Kurven für eine Reflexion, während sich durch vierfach Reflexionen im Channel-Cut-Kristall die jeweils gestrichelten Verläufe ergeben.

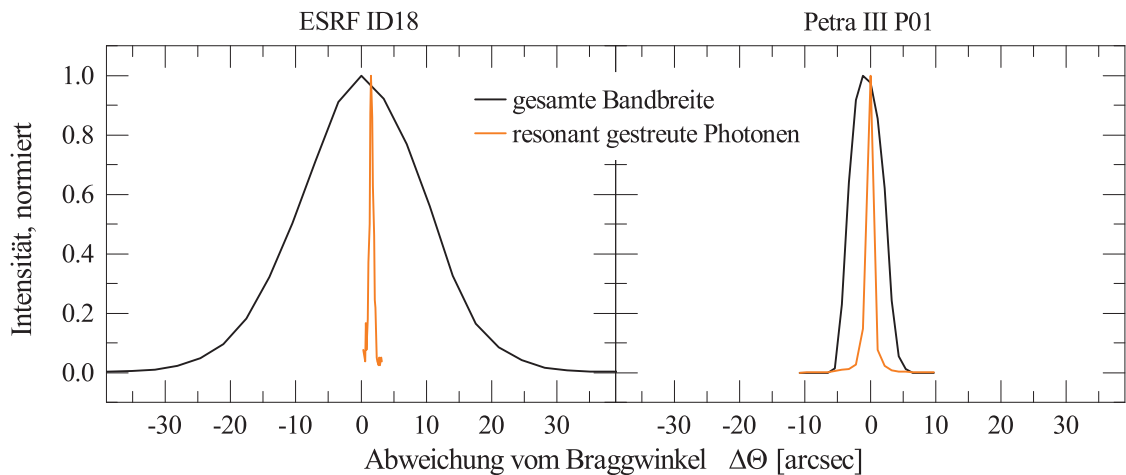


Abbildung 5.4: Rockingkurve eines 840-Channel-Cut-Polarisators an der ESRF für die gesamte Bandbreite der auf den Kristall treffenden Strahlung (schwarz) und die nach resonanter Streuung mit anschließender Filterung erhaltene fast monochromatische Strahlung (orange).

aufgrund der hohen Polarisationsreinheit stark unterdrückt. Wie bei der konventionellen Mößbauerspektroskopie kann die Strahlung anschließend mittels einer sich schnell bewegendes ^{57}Fe -Folie in einem Mößbauer-Drive spektral analysiert, oder es kann der Zerfall zeitlich aufgenommen werden, der wie oben beschrieben ebenfalls spektrale Informationen liefert.

Da man durch die Energie des Überganges in der Photonenenergie festgelegt ist, musste ein Reflex gefunden werden, dessen Braggwinkel nahe an 45° liegt. Hierfür eignet sich der 840-Reflex von Silizium, der bei 14,4125 keV einen Braggwinkel von $45,104^\circ$ besitzt. Zur Vergrößerung der Winkelakzeptanz wurde der Reflex asymmetrisch gewählt, d. h. der Einfallswinkel unterscheidet sich vom Braggwinkel. Da mit steigender Asymmetrie auch die Länge des Channel-Cut-Kristalls zunimmt, wurde als Kompromiss zwischen Länge und Winkelakzeptanz ein Einfallswinkel von 17° und vier Reflexionen innerhalb des Kanals gewählt. Abbildung 5.3 zeigt die Reflexionskurve für diesen Fall verglichen mit dem symmetrischen Fall. Die Halbwertsbreite beträgt für die σ -Polarisation im asymmetrischen Fall 0,62 arcsec ($3,0 \mu\text{rad}$). Im symmetrischen Fall würde diese etwa die Hälfte, d. h. 0,35 arcsec, betragen. Das verwendete Goniometer für den Polarisatorkristall (HUBER 409) hat eine Auflösung von 0,72 arcsec im Vollschrittbetrieb des Schrittmotors, also leicht größer als die Rockingkurvenbreite. Um bei fast parallelem Strahl und monochromatischer Strahlung die maximale Intensität der resonant gestreuten Photonen einstellen zu können, muss daher der Schrittmotor im Mikroschrittmodus betrieben wer-

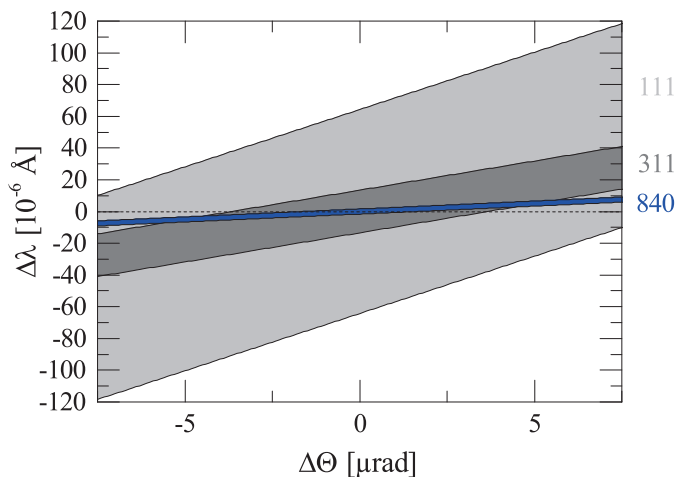


Abbildung 5.5: Das DuMond-Diagramm zeigt für zwei typische Monochromatorreflexe sowie den 840-Reflex den Bereich in dem ein Strahl, der von der zentralen Wellenlänge ($\lambda = hc/14,4125 \text{ keV}$) und dem zentralen Einfallswinkel abweicht, noch reflektiert wird. Die verschiedenen Reflexe unterscheiden sich aufgrund des Braggwinkels in ihrer Breite der Reflexionskurve sowie im Anstieg $\Delta\lambda/\Delta\Theta$.

den. Aus der Halbwertsbreite der Reflexionskurve ergibt sich die Energiebandbreite des Channel-Cut-Kristalls für einen parallel einfallenden Strahl von 43 meV.

Aufgrund der Divergenz der Synchrotronstrahlungsquellen ist die Bandbreite jedoch entsprechend der Bragggleichung leicht größer. Die Rockingkurve des Channel-Cut-Kristalls hängt neben der Divergenz auch von der Bandbreite des Monochromators ab, wie in Abbildung 5.4 verdeutlicht wird. Bei diesen Messungen, die sowohl an der ESRF als auch an PETRA III durchgeführt wurden, wurde der Reflexionswinkel des Polarisatorkristalls variiert und dabei zum einen die Intensität direkt hinter dem Kristall mittels einer Ionisationskammer gemessen (schwarze Kurven), zum anderen wurde der durch die Ionisationskammer gehende Strahl auf eine ^{57}Fe -Probe geleitet und mittels des hierbei feststehenden Analysatorkristalls die resonant gestreute Strahlung detektiert (orange Kurven). Im letztgenannten Fall wird somit die Rockingkurve mit einem quasimonochromatischen Strahl gemessen. Deutlich ist der Unterschied in der Halbwertsbreite zu erkennen. Bei monochromatischer Strahlung ist diese abhängig von der Breite der intrinsischen Reflexionskurve und der Divergenz, bei polychromatischer Strahlung zusätzlich von der Bandbreite, die sich wiederum ebenfalls aus der Divergenz ergibt. Die Halbwertsbreite der orangen Kurve von 0,7 arcsec, die an der ESRF gemessen wurde, wird aufgrund der geringen Divergenz hauptsächlich durch die Halbwertsbreite der intrinsischen Reflexionskurve bestimmt. An PETRA III war die vertikale Divergenz in diesem Experiment leicht größer. Die Breite der Rockingkurven für alle auf den Kristall fallenden Wellenlängen ist jedoch maßgeblich von der Bandbreite des vom Monochromator kommenden Lichtes abhängig. Die Messung links im Bild wurde an ID18 mit Hilfe des 111-Monochromators durchgeführt, der rechnerisch eine Halbwertsbreite von 1,9 eV bei 14,4 keV besitzt. Aus der

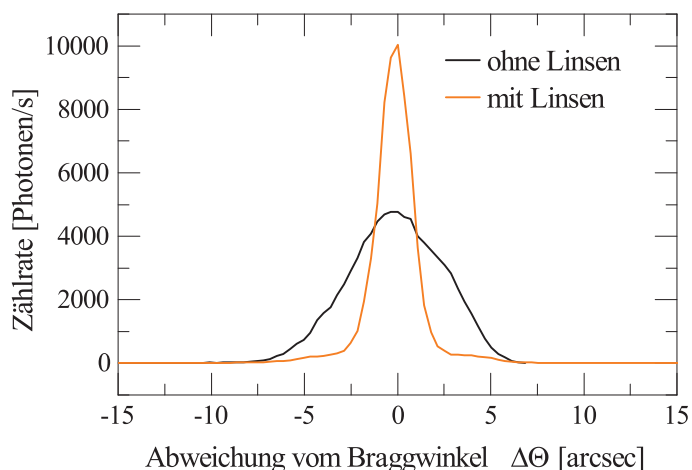


Abbildung 5.6: Reflexionskurve des 840-Channel-Cut-Analysators in Auslöschungsstellung an PETRA III. Die detektierten Photonen sind hauptsächlich resonant gestreute Photonen, deren Polarisationszustand sich durch die Streuung an einer magnetisierten ^{57}Fe -Folie geändert hat. Durch den Einsatz von kollimierenden Linsen kann die Zählrate im Maximum deutlich erhöht werden.

gemessenen Breite ergibt sich hingegen ein etwas kleinerer Wert von 1,5 eV, der wahrscheinlich durch eine Verstellung der beiden Monochromatorkristalle zueinander verursacht wird. Bei der Verwendung anderer Monochromatoren ergeben sich somit andere Breiten der Kurven, so z. B. bei der Verwendung des 311-Reflexes an der Strahllinie P01 von PETRA III (rechts im Bild). Bei der Verwendung des 311-Monochromators ergibt sich aus der Messung eine Bandbreite von 0,4 eV. Der Unterschied in der Kurvenbreite der resonant und nicht resonant gestreuten Photonen ist hier weniger stark ausgeprägt. In Abbildung 5.5 ist ein DuMond-Diagramm dargestellt, das für die verschiedenen Reflexe den Bereich zeigt, in dem ein Strahl, der sowohl mit der Wellenlänge als auch mit dem Einfallswinkel vom Zentrum der Reflexionskurve abweicht, noch reflektiert wird. Hierbei wird noch einmal der Unterschied zwischen den beiden Monochromatoren grafisch verdeutlicht. Aufgrund des Braggwinkels von 45° ist die Breite des 840-Reflexes der beiden Polarisatoren deutlich schmaler. Da aber nur die fast monochromatische Strahlung, die zur Kernresonanz beitragen kann, von Interesse ist (gestrichelte Linie), spielt die Bandbreite der Monochromatoren eine untergeordnete Rolle. Wichtiger ist die vertikale Divergenz der Strahlung, die an P01 von Petra III rund die Breite der theoretischen Rockingkurve von $3\mu\text{rad}$ beträgt. Damit kann ein Großteil der Photonen den Polarisator passieren. Dies zeigt noch einmal, dass ein asymmetrischer Schnitt gewählt werden sollte, um die Winkelakzeptanz an die Divergenz anzupassen.

In den oben genannten Fällen hatte die geringe Divergenz der Synchrotronstrahlung kaum Einfluss auf die Breite der Rockingkurven der monochromatischen Strahlung. Anders sieht es in der Dispersionsrichtung des Analysators aus, wenn dieser 90° zum Polarisator verdreht ist. Dabei spielt die horizontale Divergenz der Synchrotronstrahlung eine

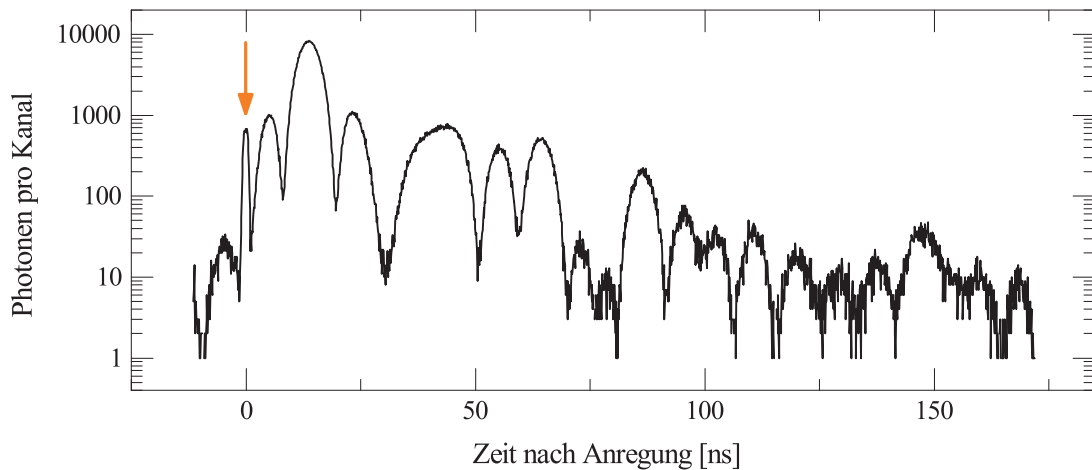


Abbildung 5.7: Zeitspektrum einer 10µm dicken mit ^{57}Fe angereicherten Eisenfolie nach der Anregung durch einen Synchrotronpuls. Die kohärente Überlagerung leicht verschiedener Frequenzen führt zu Quantenoszillationen. Durch die Verwendung eines Polarisimeters konnten die nicht resonant gestreuten Photonen soweit vermindert werden, dass deren Anzahl (durch orangen Pfeil markiert) weit unter der Zahl der resonant gestreuten Photonen liegt.

wesentliche Rolle, die deutlich größer ist, als die vertikale. Aus diesem Grund wurde die Kollimierung der Strahlung mit Hilfe von Berylliumlinsen getestet. Bei dieser Messung wurden fünf parabolische Linsen mit einem Radius von je einem Millimeter zwischen Monochromator und Polarisator gebracht. Die Brennweite wurde mit Hilfe der Annahme dünner Linsen auf ca. 61 m geschätzt. Der Abstand zwischen Linsen und Undulatormitte betrug 60,5(5) m, womit eine Kollimierung der Strahlung erreicht worden wäre. Tatsächlich konnte die Breite der Rockingkurve des Analysators damit um einen Faktor Drei verkleinert und die Anzahl der resonant gestreuten Photonen nach dem Polarisimeter verdoppelt werden (siehe Abbildung 5.6). Dadurch verkürzt sich die Messzeit von Spektren deutlich. Diese Messung wurde mit Hilfe einer ^{57}Fe -Folie, die unter 45° zur Polarisationsrichtung magnetisiert wurde, realisiert.

Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich durch die Verwendung von vier Reflexionen im Channel-Cut-Kristall unter Vernachlässigung von Umwegenregungen eine Polarisationsreinheit von 4×10^{-13} . Experimentell wurden an der Strahllinie P01 von PETRA III eine Reinheit von $8(6) \times 10^{-9}$ und an ID18 der ESRF eine Reinheit von $1,1(1) \times 10^{-8}$ gemessen. Dadurch ist das Polarisimeter sehr gut geeignet eine große Zahl an nicht resonant gestreuten Photonen zu unterdrücken. Dies macht eine zeitliche Diskriminierung der Photonen überflüssig, wie aus Abbildung 5.7 hervorgeht. Hierbei wurde eine ange-

reicherte ^{57}Fe -Folie zwischen gekreuzten Polarisator und Analysator gebracht und das Zeitspektrum gemessen. Die zeitliche Messung der den Detektor erreichenden Photonen in Relation zum Aufblitzen des Synchrotronpulses wurde mit Hilfe eines *Time-to-Amplitude*-Konverters (kurz: TAC) verwirklicht, dessen Signal durch einen Vielkanalanalysator analysiert wurde. Der exponentiell verlaufende Zerfall ist durch Schwebungen, die bereits erwähnten *Quantum Beats*, überlagert. Bei der bisherigen Methode, Zeitspektren mit Hilfe eines hochauflösenden Monochromators und Zeitdiskriminierung zu messen, muss ein Teil des Spektrums von Null bis einige Nanosekunden nach der Anregung herausgeschnitten werden, da die hohe Anzahl an Impulsen der nicht resonant gestreuten Strahlung den TAC permanent auslösen würde und somit das eigentliche Signal nicht messbar wäre. Durch dieses Herausschneiden gehen allerdings Photonen und Information verloren. Zudem wird bei der Verwendung eines Mößbauerdrives zur spektralen Analyse ein erheblicher Intensitätsverlust in Kauf genommen, da sowohl an der Probe als auch an der analysierenden Folie gestreut wird. Mit Hilfe des Polarimeters wird hingegen die nicht gestreute Strahlung ausreichend geschwächt, sodass auf das Herausschneiden von Information verzichtet werden kann und die Position des Zeitnullpunktes im Zeitspektrum (oranger Pfeil) erkennbar wird. Das Maximum zum Zeitnullpunkt zeigt die Photonen, die durch das Polarimeter nicht unterdrückt wurden. Die Anzahl dieser Photonen ist deutlich geringer als die der resonant gestreuten. Die Messung veranschaulicht damit die hohe Selektivität dieser Methode. Bei der Verwendung von Wellenleitern als Probe, wie im nächsten Kapitel beschrieben, werden die nicht gestreuten Photonen weiter geschwächt, sodass überhaupt kein Untergrund in den Spektren durch nicht resonant gestreute Photonen zu bemerken ist. Die Untersuchung von Wellenleiterproben sowie Schichtsystemen im Allgemeinen bedarf eines Analysators, der um die Probe gedreht werden kann, um die reflektierte Strahlung zu analysieren. Um den Analysator samt seiner präzisen Drehteller um die Probe bewegen zu können und dabei die Akzeptanz des Channel-Cut-Kristalls nicht zu verlassen, wurde der Aufbau auf Gewicht und Stabilität optimiert. Dabei kamen Aluprofile der Firma ITEM zum Einsatz, deren Wandstärken je nach Beanspruchung über dem Aufbau variierten. Damit konnte ein Gewicht des Aufbaus von rund 30 kg erzielt werden, wovon gut die Hälfte durch die Drehteller verursacht wurde. Abbildung 5.8 zeigt den Aufbau des Analysators, der seinerseits für die Montage auf dem 2Θ -Arm des Großdiffraktometers der Strahllinie P01 vorgesehen ist. Diese Anordnung hat sich u. a. in den folgenden Experimenten zur Quantenoptik im Röntgenbereich bewährt.

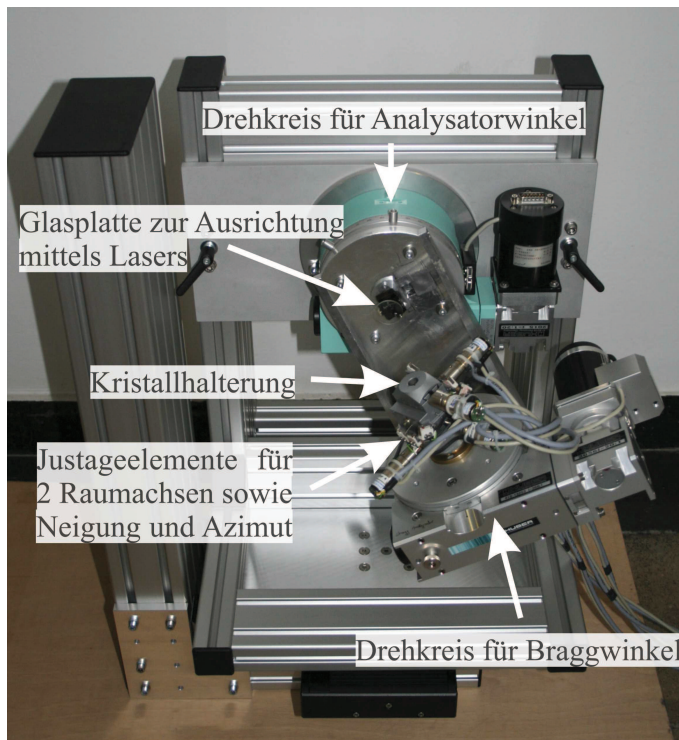


Abbildung 5.8: Aufbau des Polarisationsanalysators. Durch die Verwendung von speziellen Aluprofilen in Verbindung mit Präzisionsdrehtellern konnte eine hohe Stabilität bei gleichzeitiger hoher Genauigkeit erreicht werden.

5.3 Nukleare Quantenoptik

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie fasziniert seit Jahrhunderten Wissenschaftler verschiedenster Fachrichtungen. Erst die Erfindung des Lasers vor rund 50 Jahren ermöglichte deren Kontrolle und eröffnete ein ganz neues Feld, die Quantenoptik. Seitdem wurden viele bemerkenswerte Effekte beobachtet, wie die elektromagnetisch induzierte Transparenz (kurz: EIT) [115, 116], das starke Herabsetzen der Lichtgeschwindigkeit [117] und nichtlineare Optik mit wenigen Photonen [118], um nur wenige zu nennen. Mit Synchrotrons der dritten Generation und den neuartigen Röntgenlasern stehen nun auch intensive Strahlungsquellen im Röntgenbereich zur Verfügung, wodurch das Interesse wächst, das Licht in diesem Spektralbereich zu kontrollieren [119]. Im Gegensatz zu sichtbarem und infrarotem Licht wechselwirken Röntgenstrahlen nicht nur mit den äußeren Elektronen der Atomhülle, sondern auch mit Elektronen der kernnahen Schalen sowie mit den Atomkernen. Ein weiterer beachtenswerter Unterschied ist die hohe Effizienz und das geringe Rauschen der für den Röntgenbereich zur Verfügung stehenden Detektoren [120]. Der Nachweis quantenoptischer Effekte im Röntgenbereich wird dadurch nicht nur zugänglich, das Verständnis dieser Phänomene hat zudem eine hohe Bedeutung für die Interpretation der durch die neuen Röntgenquellen gebotenen Messergebnisse [120].

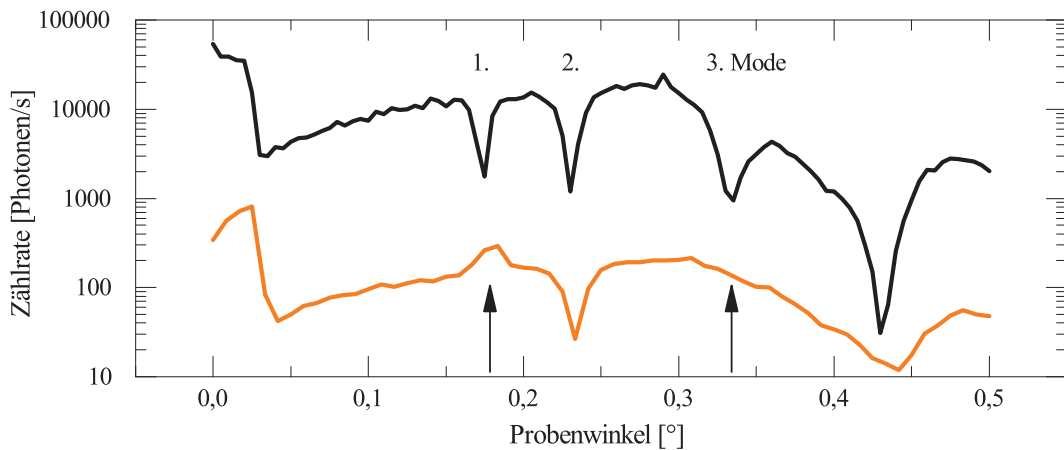


Abbildung 5.9: Reflektierte Photonen eines Wellenleiters mit einer eingebetteten Schicht ^{57}Fe für zwei Positionen des Polarisationsanalysators. Für Analysatorwinkel entfernt von der Auslöschung kann das elektronische Reflexionsvermögen der Probe gemessen werden, die Minima aufgrund der Einkopplung in den Wellenleiter zeigt (schwarze Kurve). In der Auslöschung dominiert hingegen in den ungeraden Wellenleitern die Kernstreuung, so dass sich dort keine Minima mehr ergeben (dunkelblaue Kurve).

Auf der Grundlage der resonanten Kernstreuung wurde 2012 erstmalig EIT im Röntgenbereich nachgewiesen [103]. Dabei diente in ein Schichtsystem eingebettetes ^{57}Fe als Probe. Ein der EIT ähnlicher Effekt konnte mit Hilfe des zuvor beschriebenen Polarimeteraufbaus erfolgreich nachgewiesen werden. Dazu wurde eine Struktur aus wenigen Nanometer dicken Schichten aufgebaut, in die eine ^{57}Fe -Schicht eingebettet war. Dieses Schichtsystem diente als Wellenleiter, mit der Eisenschicht im Zentrum und wurde als Probe zwischen Polarisator und Analysator platziert. Die Reflexion an der Struktur erfolgte durch streifenden Einfall unter dem Winkel Θ unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion. Zur Detektion der reflektierten Strahlung wurde der Analysator um den Winkel 2Θ um die Probe gedreht. Da das Polarimeter auch als variabler Abschwächer dient, wurde der Analysator ein halbes Grad von der Auslöschungsposition heraus gedreht, um die reflektierte Intensität der Wellenleiterprobe aufgrund der Wechselwirkung der Strahlung mit den Elektronen zu messen. Hierbei konnten für verschiedene Winkel Minima in der Intensität registriert werden (schwarze Kurve in Abbildung 5.9). An diesen Positionen erfolgte eine Einkopplung in den Wellenleiter für die jeweiligen Moden [121]. In der exakten Auslöschungsposition des Analysators ergab die Messung der reflektierten Intensität hingegen eine erhöhte Intensität in den ungeraden Moden, die zum Verschwinden der Minima führte (dunkelblaue Kurve in Abbildung 5.9). Ursächlich dafür ist eine erhöhte Streuung der Eisenkerne, die sich an der Position der Wellenbäuche der

ungeraden Moden befand. In der ersten Mode wurde dabei aus dem Minimum der Intensität ein Maximum. In den geraden Moden, bei denen sich die Wellenknoten an der Position der Eisenschicht befanden, war keine erhöhte Streuung zu erkennen.

Das gestreute Licht aus der ersten Mode wurde hinter dem Analysator mittels Mößbauerdrive spektral analysiert, wobei im Spektrum starke Vertiefungen nachgewiesen wurden, bei denen es zu einer Verhinderung der Streuung in Richtung Analysator gekommen war. Dies lieferte den Nachweis der sogenannten spontan generierten Kohärenzen (engl: *spontaneously generated coherences*, kurz: *SGC*). Anschaulich lässt sich dieser Effekt wie folgt erklären: Ein Photon, das durch den Übergang von einem angeregten Zustand in den Grundzustand emittiert wird, kann durch den Übergang in einen zweiten Zustand wieder absorbiert werden, wenn die beiden angeregten Niveaus im Bereich der durch die Lebensdauer gegebenen Energiebandbreite überlappen und die Dipolmomente der beiden Zustände nicht orthogonal zueinander sind. Die Emission mit sofortiger Absorption führt zur Kohärenz der Zustände und zur Verminderung der Streuung. Dieser Effekt tritt nur in Wellenleiterproben auf. Das Polarimeter diente in diesem Experiment nicht nur der Selektion der Photonen, sondern auch zur Auswahl der Streupfade. Zur genauen Erklärung der SGC und des experimentellen Nachweises sei auf Heeg *et al.* [122] verwiesen. Bei weiteren Messungen zeigte sich in diesen Proben auch eine Verzögerung des Lichtes im Bereich von Nanosekunden aufgrund einer stark herabgesetzten Gruppengeschwindigkeit [123]. Solch „langsames“ Licht kann in Zukunft dazu dienen die nichtlineare Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Kernübergängen zu verstärken [124].

Die Spektren der obigen Experimente mit ihren Merkmalen im Nanoelektronenvoltbereich konnten durch das Zusammenspiel von Mößbauerspektroskopie, präziser Polarimetrie und Stabilität des Aufbaus über mehrere Stunden integriert werden. Um weitere Experimente in dieser Konstellation durchführen zu können, ist derzeit ein stationäres Polarimeter an Petra III im Aufbau, das es den Nutzern dieser Anlage erlaubt, von diesen neuen Möglichkeiten zu profitieren.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Methoden vorgestellt, mit denen die hochpräzise Analyse von Polarisationsänderungen im Röntgenspektralbereich ermöglicht wird. Die Erzeugung und Messung von hochreinen linear polarisierten Zuständen wurde zum einen mit Hilfe von Channel-Cut-Kristallen und zum anderen auf der Basis des Borrmann-Effektes untersucht. Diese Methoden ermöglichten unter anderem genaueste Messungen von Doppelbrechung, Dichroismus und optischer Aktivität, was in der Arbeit durch verschiedene Messungen gezeigt wurde. Dabei wurden Polarisationsdrehungen von unter einer Bogensekunde nachgewiesen.

Die Erzeugung einer hohen Polarisationsreinheit und die damit verbundene Empfindlichkeit auf Polarisationsänderungen hängt von verschiedensten Faktoren ab. Unter anderem spielen die Qualität der verwendeten Kristalle und deren Justage eine Rolle. Durch den Einsatz von monokristallinen Siliziumkristallen und einer auf Subbogensekunden stabilen Halterung konnten mit den in dieser Arbeit gezeigten Methoden Polarisationsreinheiten von bis zu $2,4 \times 10^{-10}$ erreicht werden. Dieser Wert wurde durch den Einsatz von Channel-Cut-Kristallen an einer Speicherringstrahlungsquelle realisiert, wobei die Photonenenergie so eingestellt wurde, dass der Braggwinkel 45° betrug. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm entwickelt, mit dem der Einfluss von Vielstrahlfällen studiert werden konnte. Mit Hilfe dieser Berechnungen konnte gezeigt werden, dass vor allem bei hohen Photonenenergien Umweganregungen die Polarisationsreinheit begrenzen.

Polarisatoren, die auf dem Borrmann-Effekt beruhen, sind nicht an die Bedingung eines Braggwinkes von annähernd 45° geknüpft. Diese sind damit geeignet kleine Polarisationsänderungen bei beliebigen Wellenlängen im Bereich von einem bis zu zehn Kilo-elektronenvolt zu detektieren und somit prädestiniert für Anwendungen in denen Messpunkte bei verschiedenen Energien aufgenommen werden, z. B. bei der Untersuchung von Absorptionskanten und Resonanzen. Mit Hilfe solcher Polarisatoren konnte an einer Laborquelle eine Polarisationsreinheit von unter 1×10^{-5} und an einem Synchrotron von unter $2,4 \times 10^{-6}$ nachgewiesen werden. Diese Werte waren dabei die Nachweisgrenze

des Aufbaus. Durch eine optimale Anpassung von Kristalldicke und Wellenlänge können diese Werte weiter verbessert werden.

Die hohe Polarisationsreinheit von fast zehn Größenordnungen, die mittels Channel-Cut-Kristallen erreicht werden konnte, ermöglichte es, Polarisationsdrehungen von weniger als einer Bogensekunde zu detektieren. Dadurch war es erstmals möglich, die Drehung der Polarisation beim Durchgang durch ein isotropes Medium auch im Röntgenbereich nachzuweisen. Diese beruhte auf der optischen Aktivität einer Zuckerlösung. Durch den Einsatz quantenchemischer Berechnungen konnte die gemessene Drehung der Polarisation von 0,9 Bogensekunden verifiziert werden, die auf einer chiralen Deformation der kernnahen Kohlenstofforbitale durch das intramolekulare elektrische Feld beruht. Messungen der optischen Aktivität im harten Röntgenbereich erlauben die Untersuchung der Chiralität von Materialien, die durch andere Spektralbereiche nicht zugänglich sind.

Drehungen der Polarisation im Subbogensekundenbereich können auch durch extrem kleinen Dichroismus verursacht werden. Mittels der Anwendung der hochpräzisen Röntgenpolarimetrie wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass es aufgrund der Streuung an Polyimidfolien zu Dichroismus im Bereich von 10^{-5} kommt. Mit Hilfe solcher Messungen können Rückschlüsse auf den Grad und die Richtung der Orientierung von Polymerketten in Festkörpern getroffen werden. Zudem haben diese Änderungen Auswirkung auf Experimente mit Präzisionsröntgenpolarimetern, da Polyimid ein häufig eingesetztes Material für Vakuumfenster, Probenhalter und Substrate im Röntgenbereich ist.

Die Änderung der Polarisation kann nicht nur mittels Polarimetrie hochgenau gemessen werden. Sie kann auch genutzt werden, um Photonen selektiv zu filtern, die aufgrund der Streuung an einer Probe einen anderen Polarisationszustand eingenommen haben. Dafür wurde eine Polarimeter basierend auf Channel-Cut-Kristallen realisiert, das es ermöglicht, die an Atomkernen des Eisenisotops 57 resonant gestreuten Photonen aus einem bis zu zehn Größenordnungen höheren Untergrund heraus zu selektieren. In Kooperation mit Wissenschaftlern vom Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) und vom Max-Planck-Institut Heidelberg wurde dieses Verfahren zur Analyse von Schichtstrukturen im Nanometerbereich angewandt, was zur Entdeckung von quantenoptischen Phänomenen im Röntgenbereich verhalf. Der große Erfolg dieser Methode führte dazu, dass derzeit ein stationäres Polarimeter für den Einsatz an der Strahllinie P01 von PETRA III in der Fertigstellung ist.

Die in dieser Arbeit präsentierten Messungen zeigen das große Potential der hochpräzisen Röntgenpolarimetrie bei der strukturellen Untersuchung von Proben. Die gezeigten Beispiele können in Zukunft durch neue Anwendungsfelder ergänzt werden. So

könnten Spinzustände, nichtlineare Effekte oder Änderung der Suszeptibilitäten durch laserinduzierte optische Phononen detektiert werden. Der Bau neuartiger Röntgenquellen, wie der 2017 zur Verfügung stehende Frei-Elektronen-Laser EUROPEAN XFEL, werden zusammen mit dem Nachweis kleinster Polarisänderungen weitere Möglichkeiten bieten. So können auch laserinduzierte Prozesse, wie Faradayrotation in Plasmen oder der direkte Nachweis von Vakuumdoppelbrechung in einigen Jahren die Liste an Möglichkeiten erweitern, die durch Präzisionspolarimetrie geboten werden.

Literaturverzeichnis

- [1] GRAETZ, L.: Versuche über die Polarisierbarkeit der Röntgenstrahlen. In: *Annalen der Physik* 301 (1898), Nr. 6, S. 453 ff.
- [2] BARKLA, C. G.: Polarisation in Röntgen Rays. In: *Nature* 69 (1904), S. 463 ff.
- [3] FRIEDRICH, W. ; KNIPPING, P. ; VON LAUE, M.: Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. In: *Annalen der Physik* 346 (1913), Nr. 10, S. 971 ff.
- [4] VAN DER LAAN, G. ; THOLE, B. T. ; SAWATZKY, G. A. ; GOEDKOOP, J. B. ; FUGGLE, J. C. ; ESTEVA, J.-M. ; KARNATAK, R. ; REMEIKA, J. P. ; DABKOWSKA, H. A.: Experimental Proof of Magnetic X-ray Dichroism. In: *Physical Review B* 34 (1986), S. 6529 ff.
- [5] VAN DER LAAN, G. ; FIGUEROA, A. I.: X-ray Magnetic Circular Dichroism - A Versatile Tool to Study Magnetism. In: *Coordination Chemistry Reviews* 277 - 278 (2014), S. 95 ff.
- [6] SKALICKY, P. ; MALGRANGE, C.: Polarization Phenomena in X-ray Diffraction. In: *Acta Crystallographica Section A* 28 (1972), Nr. 6, S. 501 ff.
- [7] PALMER, B. A. ; MORTE-RÓDENAS, A. ; KARIUKI, B. M. ; HARRIS, K. D. ; COLLINS, S. P.: X-ray Birefringence from a Model Anisotropic Crystal. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (2011), Nr. 18, S. 2346 ff.
- [8] SIDDON, D. P. ; HART, M. ; AMEMIYA, Y. ; HASTINGS, J. B.: X-ray Optical Activity and the Faraday Effect in Cobalt and its Compounds. In: *Physical Review Letters* 64 (1990), Nr. 16, S. 1967 ff.
- [9] MERTINS, H.-C. ; OPPENEER, P. M. ; KUNEŠ, J. ; GAUPP, A. ; ABRAMSOHN, D. ; SCHÄFERS, F.: Observation of the X-ray Magneto-Optical Voigt Effect. In: *Physical Review Letters* 87 (2001), Nr. 4, S. 47401 ff.
- [10] HART, M.: X-ray Polarization Phenomena. In: *Philosophical Magazine Part B* 38 (1978), Nr. 1, S. 41 ff.
- [11] MARX, B. ; SCHULZE, K. S. ; USCHMANN, I. ; KÄMPFER, T. ; LÖTZSCH, R. ; WEHRHAN, O. ; WAGNER, W. ; DETLEFS, C. ; ROTH, T. ; HÄRTWIG, J. ; FÖRSTER, E. ; STÖHLKER, T. ; PAULUS, G. G.: High-Precision X-Ray Polarimetry. In: *Physical Review Letters* 110 (2013), S. 254801 ff.

- [12] HEINZL, T. ; LIESFELD, B. ; AMTHOR, K.-U. ; SCHWOERER, H. ; SAUERBREY, R. ; WIPF, A.: On the Observation of Vacuum Birefringence. In: *Optics Communications* 267 (2006), Nr. 2, S. 318 ff.
- [13] COLE, H. ; CHAMBERS, F. W. ; WOOD, C. G.: X-Ray Polarizer. In: *Journal of Applied Physics* 32 (1961), Nr. 10, S. 1942 ff.
- [14] HASEGAWA, Y. ; UEJI, Y. ; OKITSU, K. ; ABLETT, J. M. ; SIDONS, D. P. ; AMEMIYA, Y.: Transmission-type X-ray linear Polarizer with Perfect Crystals. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 5 (1998), Nr. 3, S. 738 ff.
- [15] TASHENOV, S. ; STÖHLKER, Th. ; BANAŚ, D. ; BECKERT, K. ; BELLER, P. ; BEYER, H. F. ; BOSCH, F. ; FRITZSCHE, S. ; GUMBERIDZE, A. ; HAGMANN, S. ; KOZHUHAROV, C. ; KRINGS, T. ; LIESEN, D. ; NOLDEN, F. ; PROTIC, D. ; SIERPOWSKI, D. ; SPILLMANN, U. ; STECK, M. ; SURZHYKOV, A.: First Measurement of the Linear Polarization of Radiative Electron Capture Transitions. In: *Physical Review Letters* 97 (2006), S. 223202 ff.
- [16] JAMES, R. W.: The Optical Principles of the Diffraction of X-rays. In: BRAGG, W. H. (Hrsg.) ; BRAGG, W. L. (Hrsg.): *The Crystalline State Vol. II*. London : G. Bell and Sons Limited, 1962
- [17] AUTHIER, A.: *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*. Bd. 11. New York : Oxford University Press, 2001
- [18] BLUME, M.: Magnetic Scattering of X rays. In: *Journal of Applied Physics* 57 (1985), Nr. 8, S. 3615 ff.
- [19] BLUME, M. ; GIBBS, D.: Polarization Dependence of Magnetic X-ray Scattering. In: *Physical Review B* 37 (1988), S. 1779 ff.
- [20] AUTHIER, A.: *Early Days of X-ray Crystallography*. Oxford : Oxford University Press, 2013 (International Union of Crystallography Texts on Crystallography)
- [21] EWALD, P. P.: *Dispersion und Doppelbrechung von Elektronengittern (Kristallen)*., Königl. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München., Diss., 1912
- [22] DARWIN, C. G.: The Theory of X-ray Reflexion. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 27 (1914), Nr. 158, S. 315 ff.
- [23] VON LAUE, M.: Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form. In: *Ergebnisse der exakten naturwissenschaften*. Springer, 1931, S. 133 ff.
- [24] MOLIÈRE, G.: Quantenmechanische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in Kristallen I. Ableitung und allgemeine Diskussion der dynamischen Grundgleichungen. In: *Annalen der Physik* 427 (1939), Nr. 3, S. 272 ff.

- [25] BORRMANN, G.: Über Extinktionsdiagramme der Röntgenstrahlen von Quarz. In: *Physikalische Zeitschrift* 42 (1941), S. 157 ff.
- [26] BORRMANN, G.: Die Absorption von Röntgenstrahlen im Fall der Interferenz. In: *Zeitschrift für Physik* 127 (1950), Nr. 4, S. 297 ff.
- [27] KATO, N.: A Theoretical Study of Pendellösung Fringes. I. General Considerations. In: *Acta Crystallographica* 14 (1961), Nr. 5, S. 526 ff.
- [28] KATO, N.: A Theoretical Study of Pendellösung Fringes. II. Detailed Discussion Based upon a Spherical Wave Theory. In: *Acta Crystallographica* 14 (1961), Nr. 6, S. 627 ff.
- [29] WECKERT, E. ; HÜMMER, K.: Multiple-Beam X-ray Diffraction for Physical Determination of Reflection Phases and its Applications. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 53 (1997), Nr. 2, S. 108 ff.
- [30] KOHN, V. G.: On the Theory of the Bragg Reflection in the Case of Multiple X-Ray Diffraction. In: *Physica Status Solidi (a)* 54 (1979), S. 375 ff.
- [31] COLELLA, R.: Multiple Diffraction of X-rays and the Phase Problem. Computational Procedures and Comparison with Experiment. In: *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 30 (1974), Nr. 3, S. 413 ff.
- [32] STEPANOV, S. A. ; ULYANENKOV, A. P.: A new Algorithm for Computation of X-ray Multiple Bragg Diffraction. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 50 (1994), Nr. 5, S. 579 ff.
- [33] CHANG, S.-L. ; TANG, M.-T.: Quantitative Determination of Phases of X-ray Reflections from Three-Beam Diffraction. I. Theoretical Considerations. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 44 (1988), Nr. 6, S. 1065 ff.
- [34] KOHN, V. G.: A Theory of Multiple Bragg Diffraction of X-rays in Multilayer Crystal Systems. In: *Journal of the Moscow Physical Society* (1977), S. 425 ff.
- [35] ALP, E. E. ; STURHAHN, W. ; TOELLNER, T. S.: Polarizer-Analyzer Optics. In: *Hyperfine Interactions* 125 (2000), Nr. 1-4, S. 45 ff.
- [36] BRÜMMER, O. ; EISENSCHMIDT, C. H. ; NIEBER, J.: The Influence of the Dispersion and Vertical Divergence on the Reflection Curve of a Double-crystal Arrangement. In: *Crystal Research and Technology* 17 (1982), Nr. 4, S. 509 ff.
- [37] SASAKI, S. ; KAKUNO, K. ; TAKADA, T. ; SHIMADA, T. ; YANAGIDA, K. ; MIYAHARA, Y.: Design of a new Type of Planar Undulator for Generating Variably Polarized Radiation. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 331 (1993), Nr. 13, S. 763 ff.

- [38] MARX, B. ; SCHULZE, K. S. ; USCHMANN, I. ; KÄMPFER, T. ; WEHRHAN, O. ; WILLE, H. C. ; SCHLAGE, K. ; RÖHLSBERGER, R. ; WECKERT, E. ; FÖRSTER, E. ; STÖHLKER, T. ; PAULUS, G. G.: High Precision Measurement of Undulator Polarization in the Regime of Hard X-rays. In: *Applied Physics Letters* 105 (2014), Nr. 2, S. 24103 ff.
- [39] MARX, B.: *Hochauflösende Röntgenpolarimetrie.*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Diplomarbeit, 2010
- [40] MARX, B. ; USCHMANN, I. ; HÖFER, S. ; LÖTZSCH, R. ; WEHRHAN, O. ; FÖRSTER, E. ; KALUZA, M. ; STÖHLKER, T. ; GIES, H. ; DETLEFS, C. ; ROTH, T. ; HÄRTWIG, J. ; PAULUS, G. G.: Determination of High-Purity Polarization State of X-rays. In: *Optics Communications* 284 (2011), Nr. 4, S. 915 ff.
- [41] HUANG, K.: X-ray Reflexions from Dilute Solid Solutions. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 190 (1947), Nr. 1020, S. 102 ff.
- [42] STAUDENMANN, J. L. ; CHAPMAN, L. D. ; MURPHY, W. J. ; HORNING, R. D. ; LIEDL, G. L.: Determination of Beam Polarization from Integrated Borrmann Intensities. In: *Journal of Applied Crystallography* 18 (1985), Nr. 6, S. 519 ff.
- [43] GIBBS, D. ; HARSHMAN, D. R. ; ISAACS, E. D. ; MCWHAN, D. B. ; MILLS, D. ; VETTIER, Ch.: Polarization and Resonance Properties of Magnetic X-ray Scattering in Holmium. In: *Physical Review Letters* 61 (1988), Nr. 10, S. 1241 ff.
- [44] ROPARS, G. ; LAKSHMINARAYANAN, V. ; LE FLOCH, A.: The Sunstone and Polarised Skylight: Ancient Viking Navigational Tools? In: *Contemporary Physics* 55 (2014), Nr. 4, S. 302 ff.
- [45] GILES, C. ; VETTIER, C. ; DE BERGEVIN, F. ; MALGRANGE, C. ; GRÜBEL, G. ; GROSSI, F.: X-ray Polarimetry with Phase Plates. In: *Review of scientific instruments* 66 (1995), Nr. 2, S. 1518 ff.
- [46] SCHÜTZ, G. ; WAGNER, W. ; WILHELM, W. ; KIENLE, P. ; ZELLER, R. ; FRAHM, R. ; MATERLIK, G.: Absorption of Circularly Polarized X rays in Iron. In: *Physical Review Letters* 58 (1987), S. 737 ff.
- [47] ALS-NIELSEN, J. ; MCMORROW, D.: *Elements of Modern X-ray Physics.* Chichester : John Wiley & Sons, 2001
- [48] SCHWICKERT, M. M. ; GUO, G. Y. ; TOMAZ, M. A. ; O'BRIEN, W. L. ; HARP, G. R.: X-ray Magnetic Linear Dichroism in Absorption at the *L* Edge of Metallic Co, Fe, Cr, and V. In: *Physical Review B* 58 (1998), S. 4289 ff.
- [49] BROUDER, C.: Angular Dependence of X-ray Absorption Spectra. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 2 (1990), Nr. 3, S. 701 ff.

- [50] ADE, H. ; HSIAO, B.: X-ray Linear Dichroism Microscopy. In: *Science* 262 (1993), Nr. 5138, S. 1427 ff.
- [51] MAINKA, C. ; BAGUS, P. S. ; SCHERTEL, A. ; STRUNSKUS, T. ; GRUNZE, M. ; WÖLL, C.: Linear Dichroism in X-ray Absorption Spectroscopy of Strongly Chemisorbed Planar Molecules: Role of Adsorption Induced Rehybridisations. In: *Surface science* 341 (1995), Nr. 3, S. 1055 ff.
- [52] NEY, A. ; NEY, V. ; OLLEFS, K. ; SCHAURIERS, D. ; WILHELM, F. ; ROGALEV, A.: X-Ray Linear Dichroism: An Element-Selective Spectroscopic Probe for Local Structural Properties and Valence. In: *Journal of Surfaces and Interfaces of Materials* 2 (2014), S. 14 ff.
- [53] ALAGNA, L. ; PROSPERI, T. ; TURCHINI, S. ; GOULON, J. ; ROGALEV, A. ; GOULON-GINET, C. ; NATOLI, C. R. ; PEACOCK, R. D. ; STEWART, B.: X-Ray Natural Circular Dichroism. In: *Physical Review Letters* 80 (1998), S. 4799 ff.
- [54] GOULON, J. ; GOULON-GINET, C. ; ROGALEV, A. ; GOTTE, V. ; MALGRANGE, C. ; BROUDER, C. ; NATOLI, C. R.: X-ray Natural Circular Dichroism in a Uniaxial Gyrotropic Single Crystal of LiIO₃. In: *The Journal of Chemical Physics* 108 (1998), Nr. 15, S. 6394 ff.
- [55] GEORGE, G. .. ; PRINCE, R. C. ; CRAMER, S. P.: The Manganese Site of the Photosynthetic Water-Splitting Enzyme. 243 (1989), Nr. 4892, S. 789 ff.
- [56] GOULON, J. ; GOULON-GINET, C. ; ROGALEV, A. ; BENAYOUN, G. ; BROUDER, C. ; NATOLI, C. R.: X-ray Natural Circular Dichroism and Chiral-EXAFS in Gyrotropic Crystals. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 7 (2000), Nr. 3, S. 182 ff.
- [57] DETLEFS, C. ; RIO, M. Sanchez d. ; MAZZOLI, C.: X-ray polarization: General formalism and polarization analysis. In: *The European Physical Journal Special Topics* 208 (2012), Nr. 1, S. 359 ff.
- [58] FUJIMOTO, I.: Electric-field-induced ionic displacement and redistribution of bonding electrons in LiNbO₃ and LiTaO₃ revealed by modulation X-ray diffraction. In: *Acta Crystallographica Section A* 38 (1982), Nr. 3, S. 337 ff.
- [59] PATURLE, A. ; GRAAFSMA, H. ; SHEU, H.-S. ; COPPENS, P. ; BECKER, P.: Measurement of the piezoelectric tensor of an organic crystal by the x-ray method: The nonlinear optical crystal 2-methyl 4-nitroaniline. In: *Physical Review B* 43 (1991), Nr. 18, S. 14683 ff.
- [60] PIETSCH, U. ; MAHLBERG, J. ; UNGER, K.: Investigation of Dynamical Bond Charge Transfer in GaAs by Changing X-Ray Reflection Power under High Electric Field. In: *Physica Status Solidi (b)* 131 (1985), Nr. 1, S. 67 ff.

- [61] GORFMAN, S. ; SCHMIDT, O. ; ZIOLKOWSKI, M. ; KOZIEROWSKI, M. von ; PIETSCH, U.: Time-resolved x-ray diffraction study of the piezoelectric crystal response to a fast change of an applied electric field. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), Nr. 6, S. 064911 ff.
- [62] ANNAKA, S. ; NEMOTO, A.: Piezoelectric constants of α -quartz determined from dynamical X-ray diffraction curves. In: *Journal of Applied Crystallography* 10 (1977), Nr. 4, S. 354 f.
- [63] BENNETT, A. L. ; YOUNG, R. A. ; HEARN, N. K.: X-ray Diffraction Topography of Vibrating Quartz Crystals. In: *Applied Physics Letters* 2 (1963), Nr. 8, S. 154 ff.
- [64] SPENCER, W. J.: X-ray Diffraction Study of Acoustic Mode Patterns in Crystalline Quartz. In: *Applied Physics Letters* 2 (1963), Nr. 7, S. 133 ff.
- [65] KLEIN, A. G. ; PRAGER, P. ; WAGENFELD, H. ; ELLIS, P. J. ; SABINE, T. M.: Diffraction of Neutrons and X rays by a Vibrating Quartz Crystal. In: *Applied Physics Letters* 10 (1967), Nr. 10, S. 293 ff.
- [66] SEKIGUCHI, Y. ; FUNAKUBO, H.: Strained surface layers of quartz plates produced by lapping and polishing and their influence on quartz resonator performance. In: *Journal of Materials Science* 15 (1980), Nr. 12, S. 3066 ff.
- [67] AZZAM, R. M. A.: The Intertwined History of Polarimetry and Ellipsometry. In: *Thin Solid Films* 519 (2011), Nr. 9, S. 2584 ff.
- [68] TURCHINI, S. ; ZEMA, N. ; ZENNARO, S. ; ALAGNA, L. ; STEWART, B. ; PEACOCK, R. D. ; PROSPERI, T.: Core Electron Transitions as a Probe for Molecular Chirality: Natural Circular Dichroism at the Carbon K-edge of Methyloxirane. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Nr. 14, S. 4532 ff.
- [69] GOULON, J. ; ROGALEV, A. ; WILHELM, F. ; GOULON-GINET, C. ; CARRA, P. ; MARRI, I. ; BROUDER, Ch.: X-ray Optical Activity: Applications of Sum Rules. In: *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 97 (2003), Nr. 2, S. 402 ff.
- [70] GOULON, J. ; ROGALEV, A. ; WILHELM, F. ; JAOUEN, N. ; GOULON-GINET, C. ; BROUDER, C.: Optical Activity Probed with X-rays. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), Nr. 5, S. 633 ff.
- [71] BARRON, L. D.: Chirality and Life. In: BOTTA, O. (Hrsg.) ; BADA, J. L. (Hrsg.) ; GOMEZ-ELVIRA, J. (Hrsg.) ; JAVAUX, E. (Hrsg.) ; SELSIS, F. (Hrsg.) ; SUMMONS, R. (Hrsg.): *Strategies of Life Detection* Bd. 25. Springer US, 2008, S. 187 ff.
- [72] AGRANAT, I. ; CANER, H. ; CALDWELL, J.: Putting Chirality to Work: the Strategy of Chiral Switches. In: *Nature Reviews Drug Discovery* (2002), Nr. 10, S. 753 ff.
- [73] DRUDE, P.: *Lehrbuch der Optik*. Bd. 2. Leipzig : Hirzel, 1906

- [74] CALDWELL, D. J. ; EYRING, H.: *The Theory of Optical Activity*. New York : Wiley-Interscience, 1971
- [75] CRAIG, D. P. ; THIRUNAMACHANDRAN, T.: *Molecular Quantum Electrodynamics: An Introduction to Radiation-Molecule Interactions*. New York : Courier Dover Publications, 1998
- [76] VILLAUME, S. ; NORMAN, P.: On Circular Dichroism and the Separation between Chromophore and Chiral Center: The near Carbon K-edge X-ray Absorption and Circular Dichroism Spectra of Noradrenaline and L-DOPA. In: *Chirality* 21 (2009), S. 13 ff.
- [77] KIMBERG, V. ; KOSUGI, N.: Calculation of K-edge Circular Dichroism of Amino Acids: Comparison of Random Phase Approximation with other Methods. In: *The Journal of Chemical Physics* 126 (2007), Nr. 24, S. 245101 ff.
- [78] LOVESEY, S. W. ; BALCAR, E.: Atomic Theory of Parity-Odd (E1-M1) Photon Absorption Event. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 79 (2010), Nr. 7, S. 074707 ff.
- [79] NAKANISHI, K. ; BEROVA, N. ; WOODY, R. W.: *Circular Dichroism: Principles and Applications*. New York : John Wiley & Sons, 1994
- [80] MATSUO, K. ; GEKKO, K.: Vacuum-Ultraviolet Circular Dichroism Study of Saccharides by Synchrotron Radiation Spectrophotometry. In: *Carbohydrate Research* 339 (2004), Nr. 3, S. 591 ff.
- [81] Molekel 5.4.0.8, written by Ugo Varetto; Swiss National Supercomputing Centre: Lugano (Switzerland).
- [82] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC12 (2012), written by H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue, and L. Visscher, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kulie, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, J. Sikke-ma, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (siehe <http://www.diracprogram.org>)
- [83] ÅGREN, H. ; CARRAVETTA, V. ; VAHTRAS, O. ; PETTERSSON, L. G. M.: Direct, Atomic Orbital, Static Exchange Calculations of Photoabsorption Spectra of large Molecules and Clusters. In: *Chemical Physics Letters* 222 (1994), S. 75 ff.
- [84] CARRAVETTA, V. ; PLACHKEVYTCH, O. ; VAHTRAS, O. ; ÅGREN, H.: Ordinary and Rotatory Intensities for X-ray Absorption at the C-1s Edge of Organic Chiral Molecules: Propylene Oxide and Trans-1,2-Dimethylcyclopropane. In: *Chemical Physics Letters* 275 (1997), S. 70 ff.

- [85] DITCHFIELD, R. ; HEHRE, W. J. ; POPLE, J. A.: Self-consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. In: *The Journal of Chemical Physics* 54 (1971), Nr. 2, S. 724 ff.
- [86] HARIHARAN, P. C. ; POPLE, J. A.: The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. In: *Theoretica Chimica Acta* 28 (1973), Nr. 3, S. 213 ff.
- [87] GUILLAUMONT, D. ; NAKAMURA, S.: Calculation of the Absorption Wavelength of Dyes Using Time-Dependent Density-Functional Theory (TD-DFT). In: *Dyes and Pigments* 46 (2000), Nr. 2, S. 85 ff
- [88] EKSTRÖM, U. ; NORMAN, P. ; CARRAVETTA, V. ; ÅGREN, H.: Polarization Propagator for X-Ray Spectra. In: *Physical Review Letters* 97 (2006), S. 143001 ff.
- [89] CONTE, G. ; D'ILARIO, L. ; PAVEL, N. V. ; GIGLIO, E.: An X-ray and Conformational Study of Kapton H. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 14 (1976), Nr. 9, S. 1553 ff.
- [90] NAKAGAWA, K.: Optical Anisotropy of Polyimide. In: *Journal of Applied Polymer Science* 41 (1990), Nr. 9-10, S. 2049 ff.
- [91] PALMER, B. A. ; EDWARDS-GAU, G. R. ; KARIUKI, B. M. ; HARRIS, K. D. M. ; DOLBANYA, I. P. ; COLLINS, S. P.: X-ray Birefringence Imaging. In: *Science* 344 (2014), Nr. 6187, S. 1013 ff.
- [92] HILDEBRANDT, G. ; STEPHENSON, J. D. ; WAGENFELD, H.: Photoelectric Atomic Absorption Cross Sections for Elements $Z=6$ to 54 in the Medium Energy X-Ray Range (5 to 25 keV), Part 1. In: *Zeitschrift für Naturforschung, A* 30 (1975), S. 697 ff.
- [93] COSSY-FAVRE, A. ; DÍAZ, J. ; LIU, Y. ; BROWN, H. R. ; SAMANT, M. G. ; ST ÖHR, J. ; HANNA, A. J. ; ANDERS, S. ; RUSSELL, T. P.: X-PEEM Study on Surface Orientation of Stylized and Rubbed Polyimides. In: *Macromolecules* 31 (1998), Nr. 15, S. 4957 ff.
- [94] KIRFEL, A. ; PETCOV, A. ; EICHHORN, K.: Anisotropy of Anomalous Dispersion in X-ray Diffraction. In: *Acta Crystallographica Section A* 47 (1991), Nr. 3, S. 180 ff.
- [95] HADJIMICHAEL, E. ; CURRIE, William ; FALLIEROS, S.: The Thomas-Reiche-Kuhn Sum Rule and the Rigid Rotator. In: *American Journal of Physics* 65 (1997), Nr. 4, S. 335 ff.
- [96] DITTMER, J. ; DAU, H.: Theory of the Linear Dichroism in the Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) of Partially Vectorially Ordered Systems. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), Nr. 42, S. 8196 ff.

- [97] BURAS, B. ; GERWARD, L.: Relations between Integrated Intensities in Crystal Diffraction Methods for X-rays and Neutrons. In: *Acta Crystallographica Section A* 31 (1975), Nr. 3, S. 372 ff.
- [98] YOUNG, A. T. ; ARENHOLZ, E. ; MARKS, S. ; SCHLUETER, R. ; STEIER, C. ; PADMORE, H. A. ; HITCHCOCK, A. P. ; CASTNER, D. G.: Variable Linear Polarization from an X-ray Undulator. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 9 (2002), Nr. 4, S. 270 ff.
- [99] YOUNG, R. D. ; FRAUENFELDER, H. ; FENIMORE, P. W.: Mössbauer effect in proteins. In: *Physical Review Letters* 107 (2011), Nr. 15, S. 158102 ff.
- [100] DUNLAP, R. A. ; THORNE, J. S.: A 119 Sn Mössbauer effect investigation of carbon-rich Sn–C thin films. In: *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013), S. 278 ff.
- [101] NIESEN, L. ; MUGARZA, A. ; ROSU, M. F. ; COEHOORN, R. ; JUNGBLUT, R. M. ; ROOZEBOOM, F. ; BARON, A. Q. R. ; CHUMAKOV, A. I. ; RÜFFER, R.: Magnetic behavior of probe layers of 57 Fe in thin Fe films observed by means of nuclear resonant scattering of synchrotron radiation. In: *Physical Review B* 58 (1998), Nr. 13, S. 8590 ff.
- [102] RÖHLSBERGER, R. ; BANSMANN, J. ; SENZ, V. ; JONAS, K. L. ; BETTAC, A. ; LEUPOLD, O. ; RÜFFER, R. ; BURKEL, E. ; MEIWES-BROER, K. H.: Perpendicular Spin Orientation in Ultrasmall Fe Islands on W(110). In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 5597 ff.
- [103] RÖHLSBERGER, R. ; WILLE, H.-C. ; SCHLAGE, K. ; SAHOO, B.: Electromagnetically Induced Transparency with Resonant Nuclei in a Cavity. In: *Nature* 482 (2012), Nr. 7384, S. 199 ff.
- [104] KALVIUS, M. ; KIENLE, P.: *The Rudolf Mössbauer Story: His Scientific Work and Its Impact on Science and History*. Berlin : Springer, 2012
- [105] SCHATZ, G. ; WEIDINGER, A. ; DEICHER, M.: *Nukleare Festkörperphysik: Kernphysikalische Meßmethoden und ihre Anwendungen*. Vieweg + Teubner Verlag, 2010 (Teubner Studienbücher Physik)
- [106] RÖHLSBERGER, R.: *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation: Basic Principles, Methodology and Applications*. Berlin : Springer, 2004
- [107] RUBY, S. L.: Mössbauer Experiments without Conventional Sources. In: *Le Journal de Physique Colloques* 35 (1974), Nr. C6, S. 6 ff.
- [108] GERDAU, E. ; RÜFFER, R. ; WINKLER, H. ; TOLKSDORF, W. ; KLAGES, C. P. ; HANNON, J. P.: Nuclear Bragg Diffraction of Synchrotron Radiation in Yttrium Iron Garnet. In: *Physical Review Letters* 54 (1985), S. 835 ff.

- [109] http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/DynExtrCond/ID18/beamline_layout/optics/HRM
- [110] RÖHLSBERGER, R. ; TOELLNER, T. S. ; STURHAHN, W. ; QUAST, K. W. ; ALP, E. E. ; BERNHARD, A. ; BURKEL, E. ; LEUPOLD, O. ; GERDAU, E.: Coherent Resonant X-Ray Scattering from a Rotating Medium. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), S. 1007 ff.
- [111] DEÁK, L. ; BOTTYÁN, L. ; FÜLÖP, T. ; KERTÉSZ, G. ; NAGY, D. L. ; RÜFFER, R. ; SPIERING, H. ; TANCZIKÓ, F. ; VANKÓ, G.: Switching Reciprocity On and Off in a Magneto-Optical X-Ray Scattering Experiment Using Nuclear Resonance of α -Fe 57 Foils. In: *Physical Review Letters* 109 (2012), Nr. 23, S. 237402 ff.
- [112] HANNON, J.P. ; TRAMMELL, G.T.: Coherent γ -ray optics. In: *Hyperfine Interactions* 123-124 (1999), Nr. 1-4, S. 127 ff.
- [113] TOELLNER, T. S. ; ALP, E. E. ; STURHAHN, W. ; MOONEY, T. M. ; ZHANG, X. ; ANDO, M. ; YODA, Y. ; KIKUTA, S.: Polarizer/Analyzer Filter for Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation. In: *Applied Physics Letters* 67 (1995), Nr. 14, S. 1993 ff.
- [114] MARX-GLOWNA, B. ; SCHULZE, K. S. ; USCHMANN, I. ; FÖRSTER, E. ; PAULUS, G. G.: *High Purity X-ray Polarimetry for Nuclear Scattering*. 2015. – Publikation in Bearbeitung.
- [115] HÄNSCH, T. ; KEIL, R. ; SCHABERT, A. ; SCHMELZER, Ch. ; TOSCHEK, P.: Interaction of laser light waves by dynamic stark splitting. In: *Zeitschrift für Physik* 226 (1969), Nr. 3, S. 293 ff.. – ISSN 0044–3328
- [116] BOLLER, K.-J. ; IMAMOLU, A. ; HARRIS, S. E.: Observation of Electromagnetically Induced Transparency. In: *Physical Review Letters* 66 (1991), S. 2593 ff.
- [117] KASH, M. M. ; SAUTENKOV, V. A. ; ZIBROV, A. S. ; HOLLBERG, L. ; WELCH, G. R. ; LUKIN, M. D. ; ROSTOVTSEV, Y. ; FRY, E. S. ; SCULLY, M. O.: Ultraslow Group Velocity and Enhanced Nonlinear Optical Effects in a Coherently Driven Hot Atomic Gas. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 5229 ff.
- [118] HARRIS, S. E. ; HAU, L. V.: Nonlinear Optics at Low Light Levels. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 4611 ff.
- [119] GLOVER, T. E. ; HERTLEIN, M. P. ; SOUTHWORTH, S. H. ; ALLISON, T. K. ; VAN TILBORG, J. ; KANTER, E. P. ; KRÄSSIG, B. ; VARMA, H. R. ; RUDE, B. ; SANTRA, R. ; BELKACEM, A. ; YOUNG, L.: Controlling X-rays with Light. In: *Nature Physics* 6 (2010), Nr. 1, S. 69 ff.
- [120] ADAMS, B. W. ; BUTH, C. ; CAVALETTO, S. M. ; EVERS, J. ; HARMAN, Z. ; KEITEL, C. H. ; PÁLFFY, A. ; PICÓN, A. ; RÖHLSBERGER, R. ; ROSTOVTSEV, Y.

- ; KENJI, T: X-ray quantum optics. In: *Journal of Modern Optics* 60 (2013), Nr. 1, S. 2 ff.
- [121] SPILLER, E. ; SEGMÜLLER, A.: Propagation of x rays in waveguides. In: *Applied Physics Letters* 24 (1974), Nr. 2, S. 60 f.
- [122] HEEG, K. P. ; WILLE, H.-C. ; SCHLAGE, K. ; GURYEVA, T. ; SCHUMACHER, D. ; USCHMANN, I. ; SCHULZE, K. S. ; MARX, B. ; KÄMPFER, T. ; PAULUS, G. G. ; RÖHLSBERGER, R. ; EVERS, J.: Vacuum-Assisted Generation and Control of Atomic Coherences at X-Ray Energies. In: *Physical Review Letters* 111 (2013), Nr. 7, S. 073601 ff.
- [123] HEEG, K. P. ; HABER, J. ; SCHUMACHER, D. ; BOCKLAGE, L. ; WILLE, H.-C. ; SCHULZE, K. S. ; LOETZSCH, R. ; USCHMANN, I. ; PAULUS, G. G. ; RÜFFER, R. ; RÖHLSBERGER, R. ; EVERS, J.: Tunable Subluminal Propagation of Narrow-band X-Ray Pulses. In: *Physical Review Letters* 114 (2015), S. 203601 ff.
- [124] FLEISCHHAUER, M. ; IMAMOGLU, A. ; MARANGOS, J. P.: Electromagnetically induced transparency: Optics in coherent media. In: *Reviews of Modern Physics* 77 (2005), S. 633 ff.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. B. Marx-Glowna bei der Auswertung der Reinheit der Channel-Cut-Kristalle,
2. R. Röhlberger bei der Kalibrierung des Zeitspektrums.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 08.07.2015

.....

Kai S. Schulze

Danksagung

Bei der Entstehung einer Dissertation hat stets mehr als eine Person Einfluss. Daher möchte ich mich hiermit bei allen bedanken, die dabei geholfen haben.

Dabei möchte ich mich zuerst bei Prof. Paulus für die Möglichkeit der Promotion auf dem Gebiet der Röntgenoptik bedanken und dass er mich und meine Ideen stets unterstütze und mir dazu viel Freiraum gab.

Besonderer Dank gilt Dr. Ingo Uschmann, der nicht zuletzt durch seine Erfahrung auf Fragen und Probleme stets Antworten hatte und mir immer unterstützend zur Seite stand.

Ich möchte mich auch bei Dr. Robert Löttsch, Berit Marx-Glowna, Dr. Tino Kämpfer, Hendrik Bernhardt und Benjamin Grabiger bedanken, die sich bei unseren Messzeiten so manche Nacht um die Ohren geschlagen haben und auch in Jena für angenehmes Arbeiten sorgten. Aber auch den Kollegen aus Hamburg, Heidelberg und Grenoble danke ich für die schöne Zusammenarbeit während der Messkampagnen.

Die anderen Kollegen der Röntgenarbeitsgruppe sollten auch nicht vergessen werden. Allen voran Prof. Förster sowie Dr. Sebastian Höfer, Heike Marschner und Dr. Ortrud Wehrhan, die mir oft mit Rat und Tat zur Seite standen.

Stellvertretend für die Werkstätten möchte ich mich bei Herrn Klumbies und Herrn Bark sowie den Konstrukteuren Herrn Köhler und Herrn Laukner für die schnelle Realisierung und Reparatur von vielen Geräten bedanken, die für die Arbeit gebraucht wurden.

Nicht zuletzt gilt mein größter Dank Stephanie, die während der Messzeiten meine körperliche und während der Abende oft auch meine geistige Abwesenheit in Kauf nehmen musste, meinen Eltern, die mich immer unterstützen werden, und meiner Tochter Pauline für all die täglichen Wunder.