

## Beugung im Inhomogenen Primärstrahlwellenfeld. I. Prinzip einer Phasenmessung von Elektronenbeugungsinterferenzen

VON WALTER HOPPE

*Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München, und Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München, Abteilung für Strukturforschung, Deutschland*

(Eingegangen am 18. Januar 1968 und wiedereingereicht am 29. Juli 1968)

In addition to the amplitude information, phase information can also be obtained from a generalized diffraction experiment (in spite of the inability of the detector to observe phases directly) on condition that the primary ray can be controlled in a defined way. A single diffraction pattern suffices for the determination of the phases except in the case of a centre of symmetry in real space, and the combination of at least two patterns removes this ambiguity.

### Einleitung

Seitdem man aus Kristallinterferenzen Strukturen bestimmt, ist die direkte experimentelle Phasenbestimmung ein Wunschtraum des Kristallographen. Bis zu einem gewissen Grade kann man die Methoden des isomorphen Ersatzes als experimentelle Phasenmessmethoden betrachten: Die von den isomorph eingebauten Atomen ausgesandten Streuwellen wirken als Referenzwellen, die durch Interferenz mit den Streustrahlen der unbekannteren Atomkonfiguration zu einer Phasenmessung führen. Es ist bekannt, dass die Ausnutzung dieses Phasenmessprinzips erst die Lösung von Proteinstrukturen gestattet hat. Im allgemeinen aber definiert man 'experimentelle Phasenmessverfahren' als Verfahren, bei denen man ohne Eingriff in den Kristall (also ohne chemisch eingebaute isomorphe Atome) das Phasenverhalten der Streustrahlen durch Interferenz bestimmen will. Nun sind Streustrahlen nicht gleichgerichtet. Um Interferenz zu erzwingen, sind also richtungsändernde Elemente (Linsen, Prismen, Spiegel) erforderlich. Die Schwierigkeiten, solche Richtungsänderungen bei Röntgenstrahlen zu erzeugen, werden meist als Grund für das Fehlen experimenteller Messanordnungen zur Phasenbestimmung bezeichnet. Man vergisst dabei allerdings, dass die Struktur des Realkristalles – als welcher fast alle interessierenden Strukturen kristallisieren – jede denkbare Phasenmessung mit Röntgenstrahlen ausserordentlich erschwert, wenn nicht unmöglich macht. Bei Interferenzexperimenten müssen an die Kohärenz und Einheitlichkeit der interferierenden Strahlenbündel sehr hohe Anforderungen gestellt werden, denen die von den verschieden versetzten Kristallblöckchen eines Realkristalls abgestrahlten Streuwellen nicht genügen. Ein Interferenzexperiment, in welchem man auf Bruchteile von Å die Verschiebung von Wellenzügen misst, ist nun eben einmal sehr viel empfindlicher als ein Intensitätsmessexperiment. Dass man andererseits bei Vorliegen von grossen Idealkristallen Röntgenstrahlen mit-

einander interferieren lassen kann, haben die inzwischen für andere Zwecke entwickelten Röntgeninterferometer (Bonse & Hart, 1965, 1966) gezeigt.

Bei Elektronenstrahlen sind die Aussichten für eine sinnvolle Phasenmessung sehr viel günstiger. Es ist im Prinzip durchaus möglich, Interferenzexperimente an so kleinen Kristallelementen durchzuführen, dass sie als ideal angesehen werden können. Auf der anderen Seite bereitet es keine Mühe, Elektronenstrahlen beliebig zu brechen und zu reflektieren. Am naheliegendsten ist es, Kristallinterferometer als Elektronenmikroskope aufzubauen. Die von einem kristallinen Präparat ausgehenden Streustrahlen werden im elektronenmikroskopischen Objektiv umgelenkt und können z.B. in der Bildebene des Mikroskops zur Interferenz gebracht werden. Seitdem Menter (1956) gezeigt hat, dass Interferenzstreifensysteme bei der Abbildung von Kristallgittern auftreten, welche zweifellos auf Interferenz von Streustrahlen zurückzuführen sind, erscheint auch die praktische Realisierung einer entsprechenden experimentellen Anordnung nicht mehr unmöglich. In Vorarbeiten haben wir uns mit verschiedenen Messanordnungen nach diesem Prinzip beschäftigt. Auf eine besondere Schwierigkeit ist dabei hinzuweisen: Das brechende Element (z.B. das elektronenmikroskopische Objektiv) verwandelt zwei Streustrahlen (oder einen Streustrahl und den Primärstrahl) in zwei konvergente Strahlenbündel, die ein räumliches Interferenzbild liefern. Die Lage von Interferenzstreifen *etc.* ist daher von der Lage der Beobachtungsebene abhängig. Hinzu kommt noch die extreme Abhängigkeit der Interferenzerscheinung von den optischen Konstanten der Linse (Abbildungsfehler) und von deren geometrischer Anordnung (Justierung). In der vorliegenden Arbeit wird nun ein neuartiges Interferenzmessverfahren für die Phasen von Gitterinterferenzen angegeben, das den grossen Vorzug besitzt, zur Messung der Interferenzen ohne optische Hilfsmittel – wie Linsen, Prismen oder Spiegel – auszukommen.

### Das Prinzip der Messverfahrens

Die starke Wechselwirkung der Elektronen mit Kristallgittern bewirkt, dass selbst bei kleinen Präparaten die dynamische Theorie anzuwenden ist. Erst bei sehr kleinen Kristalldicken kann man die kinematische Theorie anwenden. Nach der dynamischen Theorie machen sich die Phasen der Fourierkoeffizienten der Gitterpotentiale in sehr komplizierter Weise bemerkbar. Wir wollen daher im folgenden unsere Überlegungen auf sehr dünne Präparate beschränken, in denen die kinematische Theorie noch gültig sein soll. Sehr dünne Kristallplättchen verhalten sich ähnlich wie Kreuzgitter; in unseren nachfolgenden Modellbetrachtungen sollen daher die Verhältnisse an einem Kreuzgitter diskutiert werden. Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch den reziproken Raum eines Kreuzgitters. Im Gegensatz zu einem unperiodischen Objekt ist die Streuamplitude nur an den Stellen der reziproken Gitterpunkte (im dreidimensionalen reziproken Raum der reziproken Gitterstäbe) konzentriert. Man kann sich nun überlegen, dass im Spezialfall des periodischen Objektes eine Phasemessung dann möglich wird, wenn es gelingt, die reziproken Bereiche in definierter Weise und unter Erhalt der Phasenbeziehungen zu vergrößern. Verwandelt man z.B., wie in der rechten oberen Ecke der Fig. 1 angedeutet, die reziproken Gitterpunkte in Kreise mit einem Radius von etwa  $\frac{2}{3}$  der Gitterkonstante, so werden sich die den einzelnen Gitterpunkten zugeordneten Kreise teilweise überlappen (in der Figur durch Schraffierung angezeichnet). Wenn wir nun annehmen, dass jeder dieser Kreise mit einer konstanten Dichte belegt ist, die proportional dem Strukturfaktor des entsprechenden reziproken Gitterpunktes (in Amplitude und Phase) ist, so wird in den Überlappungsgebieten eine phasenabhängige Summation der Strukturfaktoren benachbarter Gitterpunkte (oder, physikalisch gesprochen, eine Interferenz der entsprechenden Streustrahlen) festzustellen sein. Aus der Intensität in den Überlagerungsgebieten kann man daher auf die Phase benachbarter reziproker Gitterpunkte schliessen. Führt man diesen Prozess für alle Gitterpunkte durch, so erhält man schliesslich das Phasenverhalten aller benachbarten Gitterpunkte und damit auch ihre Phasen gegenüber dem Primärstrahl. In der unteren Hälfte der Fig. 1 ist eine etwas andersartige Verformung der reziproken Gitterpunkte gezeigt: Sie sind hier verzogen zu stabförmigen Bereichen von etwa  $\frac{2}{3}$  der Gitterperiode. Auch hier tritt Überlappung und damit Interferenz ein. Allerdings lässt sich aus einem solchen Experiment nur der relative Phasenzusammenhang entlang reziproker Gittergeraden bestimmen. Es leuchtet ein, dass ein Experiment mit Orientierung der Stäbe entlang anderen Gittergeraden (also z.B. in vertikaler Richtung in Fig. 1) auch den Phasenzusammenhang zwischen diesen Gittergeraden liefert.

Die gewünschte Verformung der Gewichtsfunktion im reziproken Raum lässt sich mathematisch leicht

formulieren: Bezeichnet man die Strukturfaktoren des Kreuzgitters mit  $F_{h,k}$  und definiert man eine Funktion  $\varphi'$ , welche z.B. für die kreisförmige Verformung – innerhalb des Kreises gleich 1 und ausserhalb des Kreises gleich 0 sein soll, so ergibt sich die gewünschte Funktion  $\Phi$  als Faltung von  $F$  und  $\varphi'$ :

$$\Phi = \widehat{F_{h,k} \varphi'} \quad (1)$$

Dieser Faltung im reziproken Raum entspricht eine Multiplikation im Ortsraum: Bezeichnet man die (periodische) Potentialfunktion im Kreuzgitter mit  $q_{x,y}$  und die Fouriertransformierte von  $\varphi'$  mit  $q'_{x,y}$ , so folgt für die entsprechende Funktion  $R_{x,y}$  im Ortsraum:

$$R_{x,y} = q_{x,y} \cdot q'_{x,y} \quad (2)$$

Nun sind natürlich bei einem Beugungsexperiment die Streuamplituden proportional den Fourierkoeffizienten von  $q_{x,y}$  also  $F_{h,k}$  und proportional der Primär-Amplitude. Gelingt es nun, dem beleuchtenden Wellenfeld (der Ausdruck 'Wellenfeld' wird hier nicht im Sinne der dynamischen Theorie verwendet) in einem Beugungsexperiment die Form  $q'_{x,y}$  zu geben, so wird man in der Beugungsfigur nicht mehr die Fouriertransformierte von  $q_{x,y}$ , sondern die Fouriertransformierte von  $R_{x,y}$  vorfinden. Nur in Fällen, in denen  $q'_{x,y}$  konstant und unendlich ausgedehnt ist, entartet  $R_{x,y}$  zu  $q_{x,y}$ .

Diese Betrachtung zeigt, dass die üblichen experimentellen Anordnungen zur Beugung an Kristallgittern auf einen Spezialfall – nämlich auf den Spezialfall  $q' = \text{const}$  (für 'unendlich' grosse Gitterbereiche) – ausgerichtet sind. Beugungsapparaturen, welche dem allgemeinen Fall nach (2) entsprechen, in welchen also zur Beleuchtung ein definiertes kohärentes Wellenfeld  $q' \neq \text{const}$  benutzt wird, sind bisher noch nicht diskutiert worden. Es ist von grundsätzlichem Interesse, dass so verallgemeinerte Beugungsapparaturen sowohl die Registrierung der Amplituden, wie die Registrierung der Phasen gestatten. Der tiefere Grund liegt in der Redundanz an Information bei der Abbildung eines unperiodischen Objektes. Wird dieses Objekt in einem Kristallgitter periodisch wiederholt, so wird diese Re-

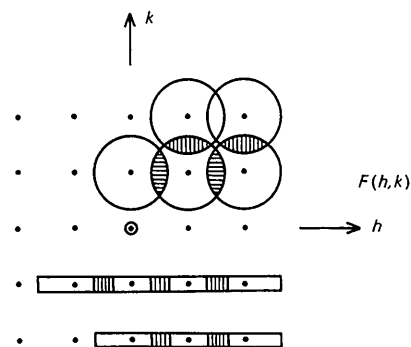


Fig. 1. Faltung eines reziproken Gitters mit überlappenden Funktionen konstanter Dichte und verschiedener Form (Kreis, Strich).

dundanz an sich aufgehoben: Die diskreten Streustrahlen tragen nur die unbedingt erforderliche Information. Von dieser Information geht die Phaseninformation verloren. Es besteht aber mit Ausnützung der Beziehungen nach (2) die Möglichkeit, eine Redundanz so wieder einzuführen, dass trotz der Unfähigkeit der Strahlendetektoren, Phasenbeziehungen unmittelbar zu registrieren, eine experimentelle Phasenmessung durch Interferenz möglich wird.

### Die experimentelle Realisierung einer verallgemeinerten Beugungsapparatur

$R_{x,y}$  in Gleichung (2) ist ein Produkt, dessen Faktoren von dem Gitterpotential  $\varrho_{x,y}$  und von der Ortsfunktion  $\varrho'_{x,y}$  des bestrahlenden Wellenfeldes gebildet werden. Zur Herstellung eines definierten Wellenfeldes müssen optische Hilfsmittel herangezogen werden. Zum Unterschied von Interferometern, in welchen die in verschiedene Richtung abgestrahlten Streustrahlen sekundär durch optische Hilfsmittel zur Interferenz gebracht werden, sind hier optische Hilfsmittel nur in der Beleuchtungseinrichtung erforderlich. Das Beugungsbild kann hingegen – wie in jeder gewöhnlichen Beugungsanordnung – im Prinzip ohne abbildende Hilfsmittel registriert werden.

Grundsätzlich sind für  $\varrho'_{x,y}$  die verschiedensten Formen denkbar. Wesentlich ist nur, dass ihre im Faltungsprodukt (1) auftretenden Funktionen  $\varphi'$  eindeutig definiert und bekannt sind. Die in Fig. 1 abgebildeten Funktionen (oder ähnliche Funktionen, wie z.B. Ellipsen, Rechtecke, Polygone) haben aber den Vorteil, dass sie nicht nur eine Registrierung der Phasenbe-

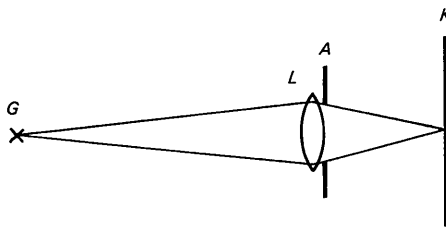


Fig. 2. Grundsätzliche optische Anordnung zur Herstellung eines Primärstrahlwellenfeldes, welchem Faltungen der Reflexe nach Fig. 1 entsprechen.  $G$ : 'Unendlich kleine' Lichtquelle,  $L$ : abbildende Linse,  $A$ : Aperturblende, welche Grösse und Form der überlappenden reziproken Bereiche bestimmt,  $K$ : Gitter.

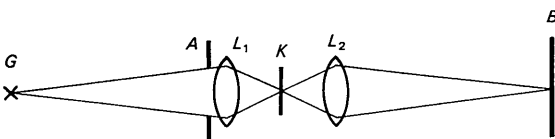


Fig. 3. Prinzip einer Anordnung mit Einfeldkondensator-Objektiv. Die erste Objektivhälfte  $L_1$  bewirkt die Herstellung des Primärstrahlwellenfeldes  $\varphi'$  (analog wie in Fig. 2), die zweite Objektivhälfte  $L_2$  gestattet im Verein mit der übrigen Optik entweder die Aufnahme des Bildes oder des Beugungsbildes des im Gitter  $K$  beleuchteten Bereiches.

hungen in übersichtlicher Weise gestatten, sondern dass sie auch experimentell besonders einfach zu realisieren sind. So kann z.B. das Wellenfeld, das der Fouriertransformierten der in Fig. 1 gezeigten, mit konstanter Dichte belegten Kreise entspricht, als Bildpunkt einer mit kohärentem Licht beleuchteten Linse einfach realisiert werden. Fig. 2 zeigt das Prinzip der Anordnung [vgl. dazu Fig. 5(b)]. Die von einer ('unendlich kleinen') Lichtquelle  $G$  ausgehenden Strahlen werden durch eine Linse  $L$  im Kreuzgitter  $K$  fokussiert. Die Aperturblende  $A$  bestimmt die Grösse der Lichtpunktbeugungsfigur und damit auch die Grösse der Kreise in Fig. 1. Das nullte Maximum der Beugungsfigur in  $K$  muss etwa von der Dimension der Elementarzelle sein, wenn die für die Interferenz nötige Überlappung der verbreiterten Beugungsstrahlen erzielt werden soll. Bei Gitterkonstanten von etwa 10–20 Å muss das elektronenoptische Beleuchtungssystem auf eine Beugungsauflösung dieser Grössenordnung eingestellt werden. Für die Öffnungsfehlerkonstanten moderner elektronenoptischer Objektive ist das keine Schwierigkeit. Objektive in kommerziellen Elektronenmikroskopen haben eine Auflösungsgrenze von ca. 3–4 Å. Die Beleuchtungseinrichtung arbeitet daher im paraxialen Bereich, der weitgehend frei vom Einfluss des Öffnungsfehlers ist. Zudem lässt sich ein Einfluss des Öffnungsfehlers auf das Wellenfeld auch rechnerisch bei der Auswertung der Beugungsdiagramme berücksichtigen. Geradezu prädestiniert für die Aufnahme derartiger verallgemeinerter Beugungsdiagramme dürfte aber ein neues Elektronenmikroskop sein (Ruska, 1965; Riecke & Ruska, 1966). Dieses Mikroskop benutzt eine Einfeldkondensator-Objektivlinse, welche nach Fig. 3 als Kombination von zwei gleichen magnetischen Linsen  $L_1$  und  $L_2$  aufgefasst werden kann.  $L_1$  wirkt als kurzbrennweitiger Kondensator. Die linke Hälfte der Einrichtung wirkt analog wie in Fig. 2 als Beleuchtungseinrichtung,\* wobei man durch Eingriffe in das Strahlensystem leicht kohärente Beleuchtung und definierte Aperturen  $A$  erzeugen kann. Die rechte Hälfte gestattet wahlweise die Beobachtung des Kriställchens und des Wellenfeldes als elektronenmikroskopisches Bild oder die Beobachtung der Beugungsfunktion (in der Brennebene von  $L_2$ ). Es leuchtet unmittelbar ein, dass eine vorangegangene Beobachtung des zu untersuchenden Objektes bei höchsten elektronenmikroskopischen Vergrößerungen sehr wichtig ist. Die kurzbrennweitige Beleuchtungslinse gestattet ausserdem ohne Schwierigkeiten auch eine Lambertsche Beleuchtung. Schliesslich ist die Öffnungsfehlerkonstante des Doppelobjektives sehr viel geringer als die Öffnungsfehlerkonstanten kommerzieller Objektive. Diese beiden letzten Merkmale lassen erwarten, dass eine sehr saubere experimentelle Darstellung von Funktionen nach Fig. 1 möglich sein wird.

\* Die Eigenschaften des Einfeld-Kondensator-Objektives für die konventionelle Feinbereichsbeugung wurde bereits von Riecke (1962) untersucht.

Mit einer kreisförmigen Aperturblende wird nur ein Bereich von wenigen Elementarzellen im Kristallgitter mit merklicher Intensität beleuchtet. Das nullte Beugungsmaximum hat sogar nur die Grössenordnung einer Elementarzelle.\* Trotzdem sollten entsprechend der starken elastischen Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter keine grundsätzlichen Intensitätsschwierigkeiten auftreten – ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen, die bei einer (hypothetischen) Anwendung von Röntgenstrahlen auftreten müssen. Die Kleinheit der zur Untersuchung erforderlichen Objektfelder hat aber den bereits eingangs erwähnten grundsätzlichen Vorteil, dass auch Realkristalle in so kleinen Bereichen noch als kohärente Streuer aufgefasst werden können (oder dass – besser gesagt – kohärente Bereiche dieser Grösse eingestellt werden können). Eine Erhöhung der Lichtstärke kann man mit strichförmiger Verbreiterung der reziproken Gitterpunkte (vgl. Fig. 1 unten) erreichen: Die lochförmige Aperturblende ist in diesem Fall zu einem Schlitz erweitert. Es kann ferner eine linienförmige Lichtquelle benutzt werden, wobei die Beleuchtung so eingerichtet wird, dass in einer Kristallrichtung viele Elementarzellen zur Beugung beitragen. Denn bei schlitzförmiger Beleuchtung genügt es, wenn das Feld in nur einer Kristallrichtung kohärent ist. In der dazu senkrechten Richtung tritt – im Gegensatz zur Kreisblende – keine Überlagerung und daher auch keine Interferenz auf. Das Kohärenzverhalten in dieser Richtung ist daher unwesentlich.

Bei der Diskussion der Theorie und der experimentellen Anordnungen haben wir bisher noch einen sehr wichtigen Punkt ausser acht gelassen: Im Gegensatz zu den Amplituden der Strukturfaktoren eines Kristalles sind die Phasen abhängig von der Wahl des Ursprunges des Koordinatensystems. Sind die Funktionen  $\varrho'_{x,y}$  [Gleichung (2)] zentrosymmetrisch, so definiert dieses Symmetriezentrum den Ursprung des Koordinatensystems. Da es vom Zufall abhängt, wie die Kristalllamelle zu diesem Ursprung orientiert ist, wird man auch bei zentrosymmetrischen Kristallen Phasen und nicht Vorzeichen finden. Da es im Prinzip gleichgültig ist, mit welchem Ursprung man ein Kristallgitter beschreibt, treten hier keine Schwierigkeiten auf.

Nun ist aber, wie Fig. 4(a) zeigt, die Interferenzmessung der Phase zweideutig. Addiert man vektoriell  $F_{h,k}$  und  $F_{h,k+1}$ , so bleibt es unbestimmt, ob die gegenseitige Phasenverschiebung der beiden Strukturfaktoren  $+\alpha$  oder  $-\alpha$  beträgt. Es ist nun interessant, dass diese Zweideutigkeit eine Strukturanalyse – allerdings bis auf ein Inversionszentrum† – trotzdem nicht unmöglich macht. Es kann ein Auswertegang gefunden werden, der die Phasenvielfalt – allerdings bis auf

ihr Vorzeichen bzw. bis auf ein Inversionszentrum im direkten Raum – aus den Absolutwerten der Phasendifferenzen festlegt. Im folgenden sollen Phasendifferenzen in Richtung der  $h$ -Achse mit  $\alpha$ , Phasendifferenzen in Richtung der  $k$ -Achse mit  $\alpha'$  bezeichnet werden. Die dazugehörigen Vorzeichen tragen sinngemäss die Bezeichnungen  $s$  und  $s'$ . Es bedeutet also z.B.  $\alpha_{h,k}$  die Differenz  $\Phi_{h,k} - \Phi_{h-1,k}$ . Das zugehörige Vorzeichen der Differenz wird durch  $s_{h,k}$  angezeigt. Wir betrachten nun die in positiver Richtung von  $h$  und  $k$  benachbarten nächsten Strukturfaktoren eines Strukturfaktors  $F_{h,k}$ . Für ihre Phasen gelten die in (3) angegebenen Beziehungen.

$$\begin{aligned}\Phi_{h+1,k} &= \Phi_{h,k} + s_{h+1,k} \alpha_{h+1,k} \\ \Phi_{h,k+1} &= \Phi_{h,k} + s'_{h,k+1} \alpha'_{h,k+1} \\ \Phi_{h+1,k+1} &= \Phi_{h+1,k} + s'_{h+1,k+1} \alpha'_{h+1,k+1} \\ \Phi_{h+1,k+1} &= \Phi_{h,k+1} + s_{h+1,k+1} \alpha_{h+1,k+1}.\end{aligned}\quad (3)$$

Aus (3) lässt sich die Gleichung (4) gewinnen, welche, wie eine nähere Diskussion zeigt, zwei Vorzeichensätze für die  $s$  und  $s'$  der Gleichung (4) festlegt, die sich durch eine Multiplikation mit  $-1$  unterscheiden\*.

$$\begin{aligned}s'_{h,k+1} \alpha'_{h,k+1} + s_{h+1,k+1} \alpha_{h+1,k+1} \\ = s_{h+1,k} \alpha_{h+1,k} + s'_{h+1,k+1} \alpha'_{h+1,k+1}.\end{aligned}\quad (4)$$

Bei der Auswertung wird man mit  $F_{0,0}$  beginnen, dessen Phase gleich 0 gesetzt wird. Von den zwei möglichen Vorzeichensätzen für drei Strukturfaktoren legt man willkürlich einen fest. Das nächste Quadrupel an Strukturfaktoren wählt man nun so, dass es zwei der drei schon bestimmten Strukturfaktoren enthält. Damit erhält man zwei neue Phasen. Von hier aus weitergehend kann man schliesslich zum ganzen Phasensatz gelangen. Im weiteren Verlauf der Analyse ergeben sich sehr viele Zwischenbeziehungen, an denen die Resultate überprüft werden können. Freilich verbleibt die Zweideutigkeit des Vorzeichens des Satzes der ersten drei Strukturfaktoren, welche auf eine Unbestimmtheit des Vorzeichens des Satzes aller  $\Phi$  hinausläuft.

Es gibt aber auch eine experimentelle Möglichkeit, die Vorzeichen der Phasendifferenzen zu messen und damit die Zweideutigkeit der Lösung auszuschalten. Man denke sich  $\varrho_{x,y}$  gegen  $\varrho'_{x,y}$  um einen Betrag  $x_0, y_0$  (bezogen auf die Gitterkonstanten) verschoben. Mit dieser Ursprungsverschiebung ist eine definierte Phasenverschiebung der einzelnen Strukturfaktoren nach (5) verbunden.

$$F'_{(h,k)} = \exp [2\pi i (hx_0 + ky_0)] F_{h,k}.\quad (5)$$

Betrachtet man z.B. – nur Diskussion von Fig. 1 – nach  $h$  aufsteigende Strukturfaktorenpaare, so entspricht, wie man aus (5) leicht ableiten kann, einer Änderung von  $k$  um 1 eine konstante Phasenschiebung

\* Diese Beleuchtungscharakteristik gilt nicht allgemein. Wie auf S. 499 ausgeführt wird, lassen sich Funktionen realisieren, nach welchen 'unendlich' viele Elementarzellen mit gleicher Amplitude bestrahlt werden [vgl. auch Fig. 5(c)].

† Diese Inversion ist im zweidimensionalen Fall unwesentlich, da sie einer Drehung des Objektes um  $180^\circ$  entspricht.

\* Bei bestimmten Werten von  $\alpha$  können Vieldeutigkeiten auftreten, z.B. wenn  $\alpha'_{h,k+1} = \alpha_{h+1,k}$  und  $\alpha_{h+1,k+1} = \alpha'_{h+1,k+1}$ .

von

$$\Delta\alpha = 2\pi y_0. \quad (6)$$

Führt man daher nach Vollzug dieser Ursprungsverschiebung ein neues Beugungsexperiment durch, so werden sich die Intensitäten in den Überlagerungsgebieten ändern. Fig. 4(b) zeigt, was nun zu erwarten ist: Der Strukturfaktor  $F_{h,k+1}$  hat sich relativ zum Strukturfaktor  $F_{h,k}$  um  $\Delta\alpha$  verschoben. Anstelle der Amplitude  $S$  in Fig. 4(a) wird nun die Amplitude  $S_1$  nach Fig. 4(b) registriert. Führt man die Konstruktion nach Fig. 4(b) mit der falschen Phase  $-\alpha$  der Fig. 4(a) aus, so erhält man nach Fig. 4(b) die Amplitude  $S_2$ , die vom Experiment nicht bestätigt wird. Die Phase  $-\alpha$  ist damit ausgeschlossen, die Phasenbestimmung ist eindeutig geworden.

Die relative Ursprungsverschiebung muss auf Bruchteile von  $\text{\AA}$  genau durchgeführt werden. Es gibt dazu zwei Möglichkeiten: Man kann entweder den Kristall relativ zum Beleuchtungssystem verschieben, oder man kann den beleuchtenden Strahl durch Veränderung der Lage der Strahlquelle bewegen. Im ersten Fall braucht man Getriebe, die auf  $\text{\AA}$ -Einheiten definiert arbeiten. Im zweiten Fall genügt eine relativ grobe

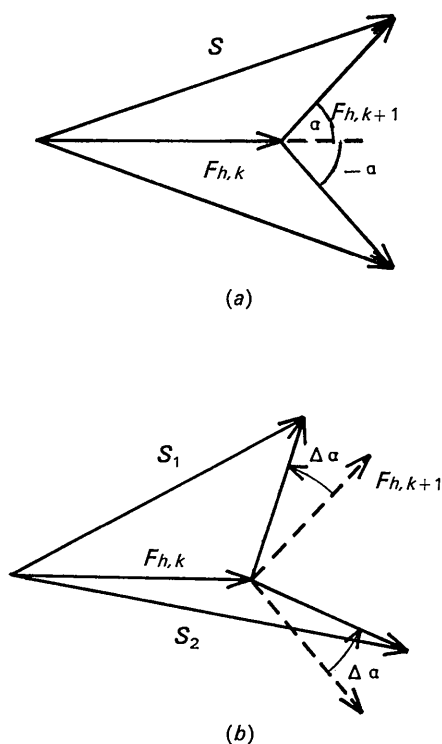


Fig. 4. Bestimmung der Phasendifferenz  $\alpha$  zwischen zwei benachbarten Reflexen. Nach Fig. 4(a) ist die Phase bis auf das Vorzeichen von  $\alpha$  bestimmbar. Bei Verschieben des Gitters gegenüber dem Primärstrahlwellenfeld tritt eine Phasendifferenz  $\Delta\alpha$  auf, welche zu einer Änderung des Absolutwertes  $S$  zu  $S_1$  führt. Wie Fig. 4(b) zeigt, kann man dann zwischen  $+\alpha$  und  $-\alpha$  unterscheiden.

Verschiebung der Strahlenquelle. Selbstverständlich kann man auch Beugungsaufnahmen mit mehreren verschiedenen Ursprungsverschiebungen kombinieren, um die Messgenauigkeit für die Phasenbestimmung zu erhöhen. Eine besonders interessante Variante entsteht, wenn man die Phase um kleine Schritte verändert (etwa in Richtung  $x$ ) und die entsprechenden Beugungsdiagramme registriert. Da sich  $\Delta\alpha$  quasikontinuierlich ändert, werden maximale und minimale  $S$  für bestimmte Strukturfaktorenpaare bei ganz bestimmten  $\Delta\alpha$ 's (und damit ganz bestimmten relativen Verschiebungen) auftreten.\* Um die Phase zu bestimmen, ist es dann nicht mehr nötig, die Intensitäten der ungestörten Strukturfaktoren und der überlagerten Strukturfaktoren zu messen, um nach Fig. 4 die Phase zu berechnen. Diese ergibt sich vielmehr unmittelbar aus der Zuordnung der Maxima und Minima bei den Überlagerungen zu den relativen Verschiebungen. Die Phasenmessung kann damit von der mit manchen Fehlern behafteten Intensitätsmessung auf eine reine Längenmessung zurückgeführt werden. Wir hatten schon darauf hingewiesen, dass die Funktion  $\rho'$  nach Fig. 1 auch durch andere Funktionen ersetzt werden kann. So ist es z.B. möglich, in (1) und (2)  $\rho'$  und  $\rho$  zu vertauschen. Das beleuchtende Wellenfeld hat dann die Form einer Kreisscheibe oder eines schmalen Rechteckes, wobei die Primärintensität innerhalb dieser Figuren konstant und ausserhalb dieser Figuren gleich 0 ist.† In der reziproken Ebene tritt dann eine Verbreiterung der reziproken Gitterpunkte nach einer Spaltbeugungsfigur bzw. nach einer Kreisbeugungsfigur auf. Man erkennt auf den ersten Blick, dass eine solche Verformung des reziproken Bildes weniger günstig ist: Die Beugungsfiguren eines Spaltes oder eines Kreises sind unendlich ausgedehnt. Man erhält also im Prinzip eine Überlappung aller Strukturfaktoren. Da aber die höheren Ordnungen der Beugungsfiguren sehr stark abnehmen, erscheint auch hier eine Phasenbestimmung möglich. Die experimentelle Realisierung einer entsprechenden Versuchsanordnung soll daher kurz skizziert werden: Im Prinzip sind die gleichen Anordnungen nach Fig. 2 oder Fig. 3 verwendbar (vgl. Fig. 5). Die Strahlquelle  $G$  (Fig. 2) ist durch eine spaltförmige oder kreisförmige Blende  $B$  [Fig. 5(a)] zu ersetzen, welche im Kristallgitter  $K$  scharf abgebildet wird. Diese Blende  $B$  muss durch eine ebene Welle  $P$  kohärent beleuchtet werden. Die Linse  $L$  ist so zu dimensionieren, dass möglichst alle Beugungsordnungen durchgelassen werden können. Zu diesem Zweck ist eine weite Aperturblende  $A$  [Fig. 5(a)] zu verwenden. Damit wird freilich diese An-

\* Aus Fig. 4(b) ergibt sich unmittelbar, dass für  $\Delta\alpha = \alpha$  ein  $S_1$  zu einem Minimum wird.

† Die Beugung eines begrenzt beleuchteten Kristallbereiches ist (wenn man von Wechselwirkungen nach der dynamischen Theorie absieht) mathematisch äquivalent der Beugung eines begrenzten Kristalls. Von Hosemann & Bagchi (1952, 1953) wurde nachgewiesen, dass bei Beugung an begrenzten Kristallen Phasenbestimmungen grundsätzlich möglich sind. (Vgl. auch Teil II dieser Arbeit.)

ordnung sehr viel empfindlicher gegen den Einfluss des Öffnungsfehlers. Man gelangt übrigens zur ersten Anordnung, wenn man die Beleuchtungsblende  $B$  so verkleinert [ $B'$  in Fig. 5(b)], dass ein genügend grosses Nullmaximum entsteht, und dann einen Bereich durch die Aperturblende  $A'$  aus dem Nullmaximum ausblendet. Man kann übrigens bei Abbildung eines Spaltes oder einer Lochblende im Kristall eine Aperturblende im Abbildungssystem benutzen, welche die abgebeugten höheren Ordnungen ab einer beliebigen Grenze\* abschneidet. Damit erhält man wieder, wie beim zuerst skizzierten Verfahren, scharf begrenzte Verbreiterungen der reziproken Gitterpunkte (aber unscharfe Spaltabbildung) und damit eine eindeutige Abgrenzung der Überlagerungsbereiche. Da sich bei den ungeraden Nebenmaxima die Phase umkehrt, können solche komplizierteren  $\varphi$ -Funktionen zu zusätzlichen, die Auswertung erleichternden Interferenzeffekten Anlass geben. Man kann auch die Breite des Spaltes (oder Durchmesser des Kreises) und Aperturblende so einstellen, dass das Nullmaximum gerade bei seiner ersten Nullstelle abgeschnitten wird. Derartige nach dem Rand abfallende  $\varphi$ -Funktionen liefern im reziproken Raum immer Stellen ( $a, b$  in Fig. 6), an denen die Amplituden der interferierenden Wellen gleich gross sind. Damit

werden Empfindlichkeit und Genauigkeit der Phasenmessung erhöht.

Eine weitere Variante entsteht, wenn man die Aperturblende in Fig. 2 oder Fig. 3 durch zwei symmetrisch zur Achse gelegte kleine Lochblenden ersetzt [Fig. 5(c)]. Damit entsteht diesmal ein 'unendlich' ausgedehntes Wellenfeld  $\varrho'$  im Kristall, welches die Form einer Sinuswelle hat, deren Wellenlänge durch den Abstand der beiden Aperturblenden auf die Gitterkonstante (oder auf ein Bruchteil mit einer ganzen Zahl im Nenner) eingestellt werden kann. Im Beugungsdiagramm entstehen dann gegeneinander verschobene, sich überlagernde Sätze von (diskreten) Streustrahlen, die miteinander interferieren.

In diesem Fall sind zur Auswertung zusätzliche Beugungsdiagramme heranzuziehen, in welchen eine der beiden Aperturblenden abzudecken ist. Es ist von grundsätzlichem Interesse, dass die hier verwendeten Primärstrahlwellenfelder (und Gitter) 'unendlich' ausgedehnt sind, so dass dieses Verfahren in der Lichtstärke mit den klassischen Beugungsverfahren vergleichbar ist. Es setzt allerdings ideale Gitter voraus.\*

\* 'Unendlich' scharfe Abbildung lässt sich natürlich niemals erzielen. In Fig. 5(a) sind z.B. alle höheren Ordnungen ab 3. Ordnung ausgeblendet.

\* Dieses Verfahren ist für strahlenempfindliche Substanzen wichtig, da die Strahlenbelastung drastisch reduziert wird und ein Mittelbild über viele Elementarzellen entsteht. Durch schwache Verbreiterung der Spalte der Doppelblende lässt sich beliebig Objektbegrenzung und teilweise Überlappung in den Streustrahlen erzielen, so dass wieder eine einzige Aufnahme genügt.

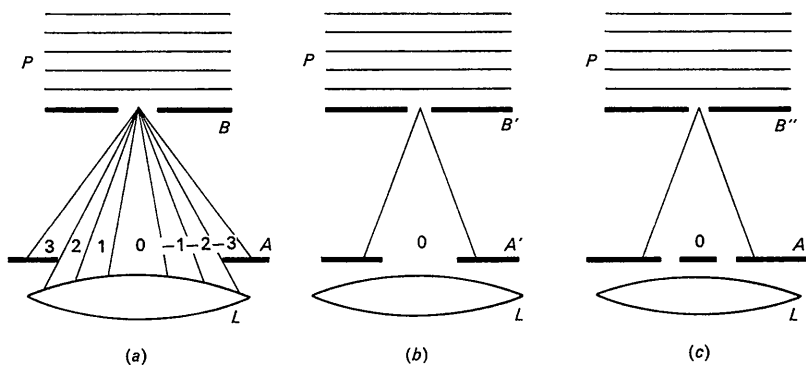


Fig. 5. Einige spezielle Blendenanordnungen einer Bestrahlungsapparatur nach Fig. 2 oder Fig. 3. (a) Scharfe Abbildung einer Spaltblende im Gitter mit kohärenter Strahlung.  $P$ =einfallende Planwelle,  $B$ =abzubildender Spalt (Längsrichtung des Spaltes senkrecht zur Zeichenebene),  $A$ =begrenzende Aperturblende der Linse  $L$ . Um eine definierte Ausblendung der abgeschnittenen höheren Beugungsordnungen [grösser als  $n=2$  in Fig. 5(a)] zu erhalten, kann  $A$  als Rechteckblende ausgebildet werden. Die Kohärenz der Strahlung in der Längsrichtung des Spaltes ist unwesentlich. Eine Bestrahlung mit einem Bündel von ebenen (inkohärenten) Primärwellen, welche senkrecht zur Zeichenebene verschwenkt sind, kann daher zugelassen werden. Selbstverständlich können alle Bestrahlungsapparaturen nach Fig. 5 mehrstufig ausgebildet werden. Die Verformung der Wellenfelder durch die Öffnungsfehler ist zu berücksichtigen. (b) Verschmälerung des Spaltes zu  $B'$  und Verkleinerung der Aperturblende zu  $A'$  führt zu einer Bestrahlung von  $A'$  nur mit dem zentralen Teil des sehr breiten Nullmaximums. Bestrahlungsfunktion  $\varrho'$  des Gitters ist nun die Fouriertransformierte der spaltförmigen Aperturblende  $A'$  (vgl. auch Fig. 1). Bei genügend engem  $B'$  zusätzlich auch eine gewisse Verschwenkung des Primärstrahlenbündels in Richtung der Zeichenebene toleriert werden. Die Verschwenkung muss so klein gewählt werden, dass  $A'$  im Nullstrahlbereich aller Primärwellen verbleibt. (c) Bestrahlung nach (b), aber mit Verwendung zweier sehr schmaler Aperturblenden  $A''$ . Die Bestrahlungsfunktion  $\varrho'$  ist in diesem Fall in Richtung Zeichenebene sinusoidal und 'unendlich' ausgedehnt. Der Abstand der beiden Spalte  $A''$  muss so eingerichtet werden, dass die Wellenlänge der Sinusverteilung gleich ist der Gitterkonstante oder einem Bruchteil mit einer ganzen Zahl im Nenner. Die tatsächliche Breite (in Richtung der Zeichenebene) des Wellenfeldes  $\varrho'$  ist umgekehrt proportional zur Spaltöffnung des Doppelspaltes. Das erzeugte Wellenfeld ist inkohärent senkrecht zur Zeichenebene. Die Bestrahlungsanordnungen der Fig. 5 lassen sich auch mit Zylinderlinsen, Biprismen *etc.* realisieren, da nur die Kohärenz in einer Raumrichtung wesentlich ist.

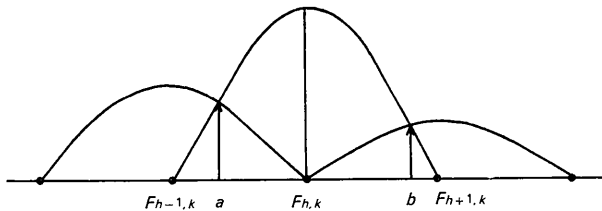


Fig. 6. Überlagerung von Spaltbeugungsfunktionen mit durch die Aperturblende abgeschnittenen Nebeninterferenzen.  $a$ ,  $b$ : Stelle vor Interferenzen mit gleicher Amplitude der Komponenten.

Bei der Auswertung treten in allen diesen Verfahren die Phasen höherer Strukturfaktoren als Summen von Phasendifferenzen auf. Da sich aber viele Phasensummen für einen Strukturfaktor ansetzen lassen, kann man die Phasenfehler z.T. wieder herausmitteln. Eine Fehlertheorie dieses Phasenmessprinzips ist in Vorbereitung.

### Präparation, dynamische Theorie, direkte Abbildung von Kristallgittern

Die Forderung, Elektronenbeugungsexperimente an sehr dünnen Kristallamellen durchzuführen, scheint zunächst einen eventuellen praktischen Nutzen für die Strukturforschung stark einzuschränken: Will man eine dreidimensionale Analyse durchführen, so muss man sogar Kristallamellen mit verschiedener Orientierung verlangen. Vielleicht führen hier Versuche, Kristalle im Ultramikrotom zu schneiden, zu geeigneten Präparationen. Weitere Schwierigkeiten sind – wie schon erwähnt – von den durch die dynamische Theorie hervorgerufenen Komplikationen zu erwarten. Hier hilft nur eine entsprechende Bearbeitung der theoretischen Probleme weiter. Ein anderer Weg wäre, den Anwendungsbereich der kinematischen Theorie durch Erhöhung der Strahlspannung zu erweitern. Man beherrscht von den Problemen der Hochspannungselektronenmikroskopie her recht gut die hier auftretenden experimentellen Probleme, was eine entsprechende Hochspannungselektronenbeugungsapparatur technisch durchaus realisierbar erscheinen lässt.

Man wird sich ferner fragen, ob nicht die Versuche, zur atomaren Auflösung im Elektronenmikroskop vorzudringen [vgl. z.B. hierzu Hoppe (1961, 1963); Langer & Hoppe (1966, 1967b,c)] die Elektronenbeugungsanalyse von dünnen Kristallamellen wegen der Möglichkeit direkter Abbildung bald überflüssig machen könnten. Dagegen sprechen aber zwei Argumente: Einmal sind verallgemeinerte Elektronenbeugungsgeräte experimentell einfacher und weniger störungsfähig als Höchstauflösungsmikroskope. Das geht schon daraus hervor, dass sie mit der heute üblichen Elek-

tronenoptik verwirklicht werden können und keiner eigenen Massnahmen z.B. für Herabsetzung des Öffnungsfehlers oder des chromatischen Fehlers bedürfen. Letztendlich ist natürlich die grundsätzlich grössere Einfachheit durch Verzicht auf die Zusammenführung der sekundär gestreuten Strahlen zu einem Bild massgebend: Das Bild wird nicht durch ein Linsensystem erzeugt, sondern – wie in der Strukturanalyse üblich – in einer Rechenmaschine berechnet. Auch an die Monochromasie der Primärstrahlung sind geringere Anforderungen zu stellen als an eine Höchstauflösungselektronenmikroskopie. Zum zweiten ist es aber ein grundsätzlicher Vorteil, wenn die Objektinformationen eines Kristallgitters in zerlegter Form – wie in einer Beugungsapparatur, und nicht schon zusammengesetzt zum Bild – dargeboten werden. Es ist damit möglich, den Einfluss von Effekten, die für die Bildentstehung sekundär sind (inkohärente Streuung, dynamische Wechselwirkungen) zu studieren und im Auswertegang zu eliminieren. Drittens kann man bei geeigneten experimentellen Anordnungen (wie in der klassischen Kristallstrukturanalyse) über beliebig viele Elementarzellen mitteln. Viertens kann man in üblicher Weise durch Sammeln dreidimensionaler Daten (z.B. an verschieden orientierten Kristallamellen) dreidimensionale Abbildungen erzeugen.

*Zusatz bei der Korrektur:*– Inzwischen ist es Herrn Riecke gelungen (W. D. Riecke, *Z. angew. Phys.*, im Druck) den kohärenten Strahlengang nach Fig. 5(a) im Einfeldkondensorobjektiv-Mikroskop (Ruska, 1965; Riecke & Ruska, 1966) zu realisieren (Rechteckspalt  $\sim 24 \times 34 \text{ \AA}$ ) und 20 Nebeninterferenzen im Beugungsbild zu registrieren.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unterstützt. Für diese hochherzige Förderung sprechen wir unseren besten Dank aus.

### Literatur

- BONSE, U. & HART, M. (1965). *Appl. Phys. Let.* **6**, 155.  
 BONSE, U. & HART, M. (1966). *Z. Physik*, **194**, 1.  
 HOPPE, W. (1961). *Naturwiss.* **24**, 736.  
 HOPPE, W. (1963). *Optik*, **20**, 599.  
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 749.  
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 318.  
 LANGER, R. & HOPPE, W. (1966/67). *Optik*, **24**, 470.  
 LANGER, R. & HOPPE, W. (1967a). *Optik*, **25**, 413.  
 LANGER, R. & HOPPE, W. (1967b). *Optik*, **25**, 507.  
 MENTER, J. W. (1956). *Proc. Roy. Soc.* **236**, 119.  
 RIECKE, W. D. (1962). *Optik* **19**, 81 & 273.  
 RIECKE, W. D. & RUSKA, E. (1966). VI Intern. Congr. *Electron Microscopy, Kyoto*, Vol. 1, p. 19.  
 RUSKA, E. (1965). *Optik*, **22**, 319.