

Beugung im Inhomogenen Primärstrahlenwellenfeld. II. Lichtoptische Analogieversuche zur Phasenmessung von Gitterinterferenzen*

VON WALTER HOPPE UND G. STRUBE

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)

Optical diffraction experiments with the use of an inhomogeneous distribution of the primary beam as described in part I indicate that the determination of phases is still possible even under unfavourable conditions. This method has been applied to both a centric and an acentric two-dimensional lattice.

Einleitung

Um die in Teil I dieser Arbeitenserie (Hoppe, 1969) (im folgenden als I bez.) gezogenen Folgerungen zu überprüfen, wurden lichtoptische Analogieversuche durchgeführt. Es wurde mit scharfen, spaltförmigen Begrenzungen des Wellenfeldes in den Kristallmodellen gearbeitet. Das hatte den Vorteil, dass für die Versuche ein vorhandenes lichtoptisches Diffraktometer benutzt werden konnte. Denn bei scharfer Abgrenzung des Wellenfeldes ist es gleichgültig, ob man diese Abgrenzung – wie bei Elektronenstrahlen natürlich allein möglich – durch verkleinerte Abbildung eines Spaltes, oder durch einen unmittelbar vor das Objekt gesetzten materiellen Spalt durchführt. Der Einbau eines solchen, relativ zum Objekt verschiebbaren Spaltes ist in einem lichtoptischen Diffraktometer leicht möglich. Freilich arbeitet man dann im theoretisch ungünstigsten Fall. Denn die Spaltbeugungsfigur wirkt mit allen ihren Ordnungen, da keine Aperturblende für ein Abschneiden höherer Ordnungen sorgt. Andererseits ist es natürlich von Interesse, ob selbst in diesem Grenzfall eine Phasenbestimmung möglich ist. Es wurden zentrische und ein azentrisches Gittermodell untersucht, um den Einfluss verschieden grosser Reflexintensitäten, der Gradation der Photoschicht *etc.* sowohl für den – einfacheren – Fall der Vorzeichenbestimmung wie für den Fall der Phasenbestimmung zu untersuchen.

Das verwendete Lichtdiffraktometer hatte eine Brennweite von 75 cm, die Gitterkonstanten der Modelle lagen in der Grössenordnung 1 mm.

Die Phasenmessungen wurden nur mit spaltförmiger Begrenzung des Primärstrahlenwellenfeldes durchgeführt. Bei einer kreisförmigen Begrenzung erhält man etwas unübersichtliche Verhältnisse, da die Beugungsfunktion einer Kreisscheibe nach beiden Ortskoordinaten sehr weit ausgedehnt ist. Man erhält zahlreiche Überlagerungen und unübersichtliche Interferenzfiguren. Diesen Effekt demonstrieren die Fig. 1 und 2. Sie

zeigen das Beugungsbild eines aus Löchern von 0,8 mm Durchmesser bestehenden quadratischen Gitters der Gitterkonstante von 1 mm, welches durch ein kreisförmiges Loch von 5,5 mm Durchmesser abgegrenzt wird. In Fig. 1 sitzt der Mittelpunkt der kreisförmigen Abgrenzung im Mittelpunkt eines der Löcher des Gitters, in Fig. 2 auf dem Schnittpunkt der Diagonalen von 4 benachbarten Gitterlöchern. Die Abbildung zeigt gleichzeitig die Abhängigkeit der Form der Interferenzfigur von der Wahl des Ursprungs.

Einfluss der Spaltbreite

Die Spaltbeugungsfunktion hat die bekannte Formel (2)

$$\varphi_{x^*, y^*} = \frac{\sin m\pi x^*}{m\pi x^*} \delta(y^*) \quad (1)$$

$$\varphi_0, y^* = \delta(y^*)$$

m ist die Breite des Spaltes, ausgedrückt als Vielfaches der Gitterkonstanten a in x Richtung, x^*, y^* die Koordinaten des reziproken Raumes. Die Nullstellen der Spaltbeugungsfunktion sind periodisch mit der Periode $1/m$. Besonders übersichtliche Verhältnisse erhält man daher, wenn man die Spaltbreite auf ein ganzzahliges Vielfaches n der Gitterkonstante einstellt. Die Nullstellen fallen ineinander und sämtliche Nebenmaxima in einer Periode des reziproken Gitters summieren sich gleichsinnig. Die Summation erfolgt bei einem ungeradzahligem Vielfachen von a gleichphasig, bei einem geradzahligem Vielfachen gegenphasig. Fig. 3 zeigt die Überlagerungsverhältnisse für $n = 5$.

Bei höheren Ordnungen klingt die Höhe der Nebenmaxima nur noch langsam ab. Die Beugungsbilder der Fig. 4(a) und (b) wurden vom gleichen Gitter wie in Fig. 1 hergestellt, aber begrenzt durch eine Spaltbreite mit der fünffachen Gitterkonstanten. Um die Ausdehnung der Spaltbeugungsfunktion zu zeigen, wurde der Spalt leicht gegen die x -Achse verschwenkt. Das Beugungsbild der Fig. 4(b) ist gegenüber dem der Fig. 4(a) mit 36-facher Belichtungszeit aufgenommen. Aus

* Auszug aus der Diplomarbeit G. Strube, TH München 1965.

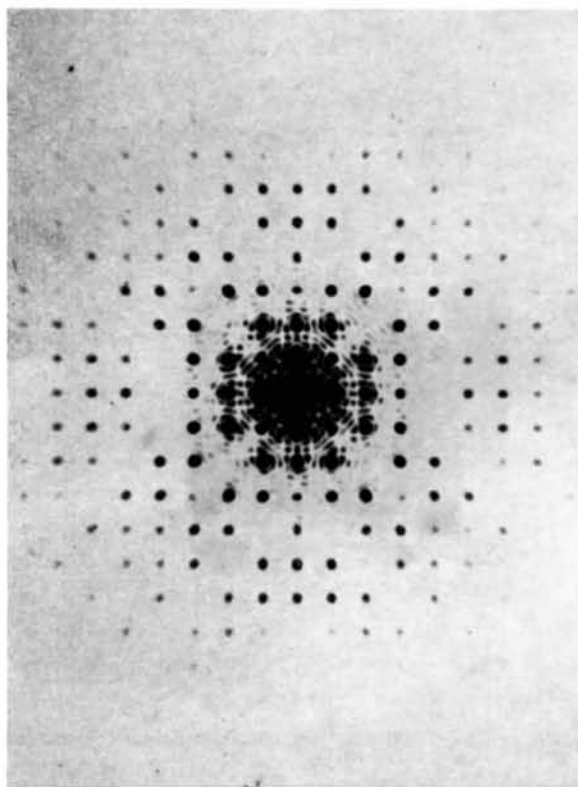


Fig.1. Gitterbeugungsfunktion, Gitter kreisförmig ausgeblendet.

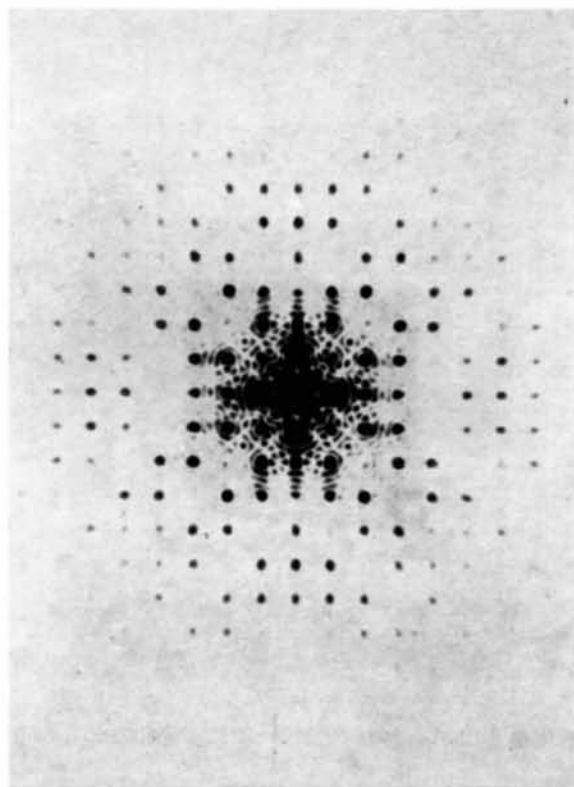
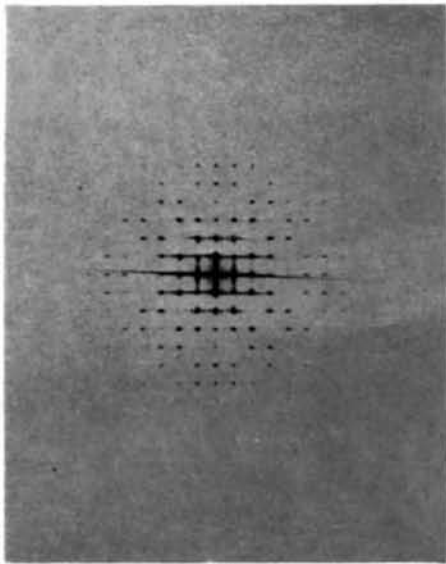
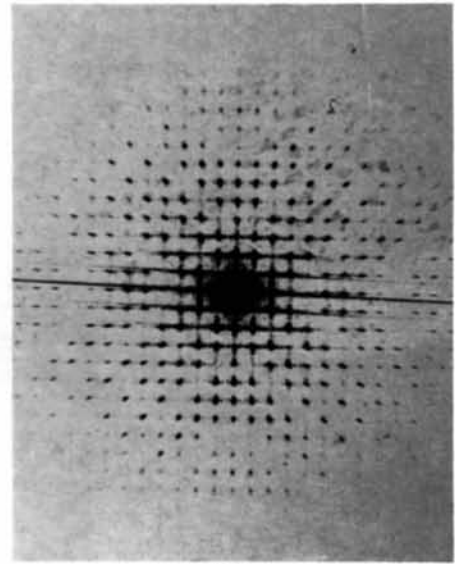


Fig.2. Gitterbeugungsfunktion wie in Fig.1, Ursprung des Gitters verschoben.



(a)



(b)

Fig.4. Gitterbeugungsfunktion, Gitter spaltförmig begrenzt, Spalt schwach geneigt, zwei verschiedene Belichtungszeiten.

Fig.4(a) ist deutlich zu erkennen, dass besonders starke Störungen durch die Spaltbeugungsfigur des intensiven Primärstrahls für die Reflexe auf dem Äquator zu erwarten sind. Fig.4(b) zeigt aber, dass auch starke Strukturfaktoren Störungen herbeiführen können, die durchaus in der Größenordnung der schwachen Reflexe liegen. Es ist daher eigentlich verwunderlich, dass trotz dieser ungünstigen Voraussetzungen Phasenbestimmungen in den später beschriebenen Modellfällen möglich waren. Man wird vermuten, dass sich diese Störungen z.Tl. ausmitteln.

Die unübersichtlichen Überlagerungsverhältnisse und die gekrümmte Schwärzungscurve der Photoschichten für Lichtstrahlen legen es nahe, die in (I) bereits erwähnte Methode der relativen Verschiebung von Spalt und Gitter zur Phasenmessung anzuwenden. In (I) wurde gezeigt, dass interferierende Streubeiträge, welche von benachbarten Reflexen herrühren, in ihrer Intensität periodisch schwanken, wenn man das Primärstrahlenwellenfeld am Gitter vorbeistreichen lässt. Die Periode dieser Schwankungen ist die Gitterkonstante in Verschiebungsrichtung. Es wurde ferner gezeigt, dass die der Maximal- bzw. Minimalintensität zugeordnete Relativverschiebung ein unmittelbares Mass der Relativphase der beiden benachbarten Strukturfaktoren liefert. Die Phasenmessungen in den später beschriebenen Analogieversuchen wurden nach diesem Verfahren durchgeführt. Nun bewirkt freilich die unendlich ausgedehnte Spaltbeugungsfunktion, dass sich – wie in Fig.4 gezeigt wurde – auch Beiträge nicht benachbarter Reflexe interferierend überlappen. Das kann manchmal sogar Vorteile haben: Fig.5 zeigt z.B. die Überlagerungen der Spaltbeugungsfunktion in einem Fall, in welchem ein zufällig ausgelöschter Reflex zwischen zwei starken Reflexen liegt.*

Aus den Beziehungen (5) und (6) aus (I) folgt, dass 1,2,3... Maxima und Minima auftreten, wenn sich Beiträge von Reflexen überlagern, deren Indizes sich um 1,2,3... (in Richtung der untersuchten reziproken Gittergeraden) unterscheiden (beim Verschieben des Primärstrahlwellenfeldes um eine Gitterkonstante).

* Man berücksichtige aber, dass die Nebenmaxima trotz des ungeradzahigen $m=3$ in diesem Fall gegenphasig zusammenwirken.

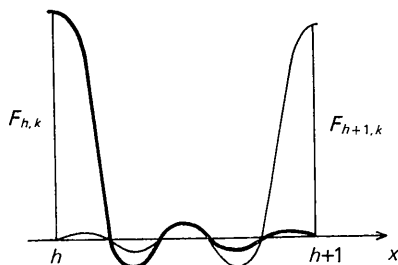


Fig.3. Überlagerung der Streufunktionen zweier benachbarter reziproker Gitterpunkte. Spaltbreite gleich einem ungeradzahigen Vielfachen der Gitterkonstante.

Nimmt man die Intensitätskurve in Abhängigkeit von der Verschiebung kontinuierlich auf, so kann man offenbar mit einer Fourieranalyse dieser Kurve die verschiedenen Reflexe separieren. Bei den später beschriebenen Phasenmessungen wurde von dieser Möglichkeit kaum Gebrauch gemacht. Die Auswertung erfolgte nach der Grundperiode, nur im Falle starker, durch einen sehr schwachen Reflex getrennter reziproker Gitterpunkte wurde die erste Oberwelle zur Auswertung herangezogen (vgl. z.B. hierzu Fig.10). Man findet aber ohne Schwierigkeiten diese Modulationen in den Diagrammen; sie werden an einem illustrativen Beispiel (vgl. Fig.11) später gesondert diskutiert.

Zentrosymmetrisches Gitter. Vorzeichenbestimmung

Figs.6 und 7 zeigen das verwendete Lochgitter (Gitterkonstante 2 und 1 mm) Lochgrößen 0,4 mm und 0,9 mm, und sein Beugungsdiagramm. Die Vorzeichenbestimmung wurde mit einer Spaltbreite von 1 Gitterkonstante und – in einem Parallelversuch – mit einer Spaltbreite von 3 Gitterkonstanten durchgeführt. Die Längsachse des Spaltes wurde entlang y orientiert. Es wurden Beugungsdiagramme in den beiden zentrosymmetrischen Lagen mit je gleichen Belichtungszeiten verglichen. Bei der elektronenoptischen Phasenbestimmung würde es natürlich nützlich sein (wie beim später beschriebenen azentrischen Beispiel), die im vorhergehenden Abschnitt diskutierte Verschiebung durchzuführen, da die Lage der Symmetriezentren unbekannt ist. Fig.8 zeigt ein Beispiel für die auszuwertenden Interferenzbeziehungen. Die Zeile *A* wiederholt das Beugungsdiagramm der Fig.7 für $k = \text{const.} (=2)$. *B* und *C* bzw. *D* und *E* sind die Beugungsdiagramme des Gitters mit überlagertem Spalt der einfachen bzw. dreifachen Breite der Gitterkonstanten a in den beiden zentrosymmetrischen Lagen. Die Figur zeigt gleichzeitig eine Besonderheit des Sonderfalles des einfachen Spaltes: Die Überlagerungsfunktion ist proportional der Fouriertransformierten der Elementarzelle und zeigt daher die Phasenumkehr unmittelbar durch Nullstellen in *B* an.* Als Beispiel einer Phasenmessung in *D* und *E* vergleiche man z.B. das Zwischenmaximum zwischen $h=0$ und $h=1$. Es ist nur in *E* deutlich ausgeprägt und zeigt daher $\Delta\alpha = \pi$ an. Das Zwischenmaximum zwischen $h=3$ und $h=4$ ist in *D* stark, fehlt in *E*; daraus folgt $\Delta\alpha = 0$. Das Maximum zwischen $h=4$ und $h=5$ ist dagegen nur in *E* vorhanden. Es folgt daher $\Delta\alpha = \pi$. Von besonderem Interesse ist die Bestimmung der Phasendifferenz $h=1$ und $h=3$. Da der Strukturfaktor $F_{2,2}$ praktisch gleich Null ist, könnte man diese Differenz nach Fig.5 aus der (gegenphasigen) Überlagerung der Beiträge auf $F_{1,2}$ und $F_{3,2}$ bestimmen. Aus der Fig.8 ist das aber nicht möglich, da zwischen *D* und *E* um $a/2$ verschoben wurde; die Überlagerung dieser Beiträge ist aber von dieser Verschiebung unabhängig (1. Oberwelle). Hingegen inter-

* Gilt nur bei zentrosymmetrischer Lage des Spaltes.

ferieren auch (gleichphasig) die Beiträge von $F_{1,2}$ und $F_{4,2}$ (2. Oberwelle), welche sich in beiden Lagen mit entgegengesetzter Phase summieren. Wie Fig. 8 deutlich zeigt, sind die Nebenmaxima auf der rechten Seite von $F_{1,2}$ in E schwächer, was $\Delta\alpha=0$ für die Phasendifferenz $F_{1,2}$ und $F_{4,2}$ bedeutet. Da zwischen $F_{3,2}$ und $F_{4,2}$ das $\Delta\alpha=0$ bestimmt wurde, folgt auch zwischen $F_{1,2}$ und $F_{3,2}$ ein $\Delta\alpha=0$. Mit ähnlichen Überlegungen kann man den Phasenzusammenhang weiterer, durch Nullreflexe oder schwache Reflexe getrennter Reflexe bestimmen oder bereits gefundene Phasenbeziehungen noch einmal überprüfen.

Tabelle 1 zeigt in der dritten Spalte die berechneten Strukturfaktoren, in der 4. Spalte die berechneten Phasendifferenzen. Bei zwischengeschalteten schwachen Reflexen ist das $\Delta\alpha$ zu dem übernächsten Reflex angegeben. In den beiden letzten Spalten sind schliesslich experimentell bestimmten $\Delta\alpha$ angegeben.

Azentrisches Gitter, Phasenbestimmung

Fig. 9 zeigt das verwendete quadratische Lochgitter (Gitterkonstante = 1 mm). Das 10-Atom Gitter (Raum-

gruppe $P1$) besteht aus 'Atomen' gleichen Gewichts in einem Koordinatenraster von $a/10$.^{*} Bei diesem Experiment wurde ein Spalt der fünffachen Breite der Gitterkonstante (Spaltrichtung entlang b) verwendet.

^{*} Da jeder x - und jeder y -Rasterpunkt mit einem 'Atom' belegt ist, sind sowohl $F_{(h,0)}$ wie $F_{(0,k)}$ bis zur zehnten Ordnung ausgelöscht (vgl. Tabelle 4). Für die Auswertung ist das unwesentlich.

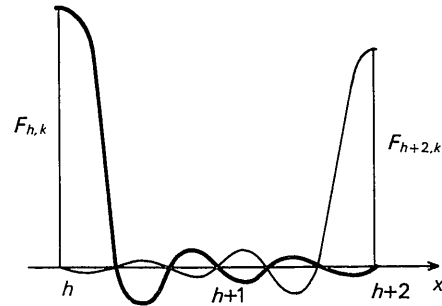


Fig. 5. Überlagerung der Streufunktion zweier durch einen Nullreflex getrennter reziproken Gitterpunkte.

Tabelle 1. Berechnete Strukturfaktoren und Phasendifferenzen

h	k	$F(hk)$	$\Delta\alpha$ ber	$\Delta\alpha$ exp BC	$\Delta\alpha$ exp DE	h	k	$F(hk)$	$\Delta\alpha$ ber	$\Delta\alpha$ exp BC	$\Delta\alpha$ exp DE
0	0	+100				0	2	-3,2			
1	0	-49	π	π	π	1	2	+19	π	π	π
2	0	+37	π	π	π	2	2	-0,6	O	O	O^*
3	0	+16	O	O	O	3	2	+2,7	O	O	O
4	0	-3,2	π	π	π	4	2	+5,9	O	O	O
5	0	+2,7	π	π	O	5	2	-5	π	π	π
6	0	+5,6	O	-	O	6	2	-1,9	O	O	-
0	1	+37	π	π	π	0	3	+5,6	π	π	π
1	1	-2	π	π	O	1	3	-5,1	π	π	π
2	1	+8	π	π	O	2	3	+4,2	π	π	π
3	1	+19	O	O	O	3	3	-4	π	π	π
4	1	-0,6	π	π	π^*	4	3	-1,9	O	O	O
5	1	-1,7	π	π	π	5	3	+0,6	π	π	π
6	1	+4,2	π	π	π	6	3	-5,2	π	π	π

* Phasenverschiebung zum übernächsten Reflex, da der zwischenliegende Reflex $\approx O$.

Tabelle 2. Berechnete und gemessene Phasendifferenzen

$\Delta\alpha_{\text{ber}}$	$\Delta\alpha_{\text{gem}} (B \text{ u. } C)$	$\Delta\alpha_{\text{gem}} (D \text{ u. } E)$	Zwischen Reflex
π	π	π	0 u. 1
0	0	0	1 u. 3
0	0	0	3 u. 4
π	π	π	4 u. 5
0	0	-	5 u. 6

Der Spalt wurde in Schritten von einem Zehntel der Gitterkonstante am Gitter vorbeigeführt. Auf den zehn Beugungsdiagrammen wurden die Stellen stärkster bzw. schwächster Ausbildung der Beugungsmaxima zwischen den Reflexen festgestellt und den zugehörigen Verschiebungen zugeordnet (Grundwelle). Die, den Stellen schwächster Nebenmaxima zugeordneten Verschiebungen geben unmittelbar die relative Phasenverschiebung in Vielfachen von $2\pi/10$. Aus der Rasterung der Verschiebung nach einem Zehntel der Gitterkonstante folgen (da auf den Originalaufnahmen noch Zwischenwerte geschätzt werden können) relative Phasenverschiebungen im Abstand von $0,1 \pi$. Fig. 10 und die dazugehörige Tabelle 3 zeigen ein Beispiel der Auswertung. Selbst auf der nicht sehr deutlichen Reproduktion sind die in Tabelle 3 angegebenen relativen Phasenzusammenhänge noch gut erkennbar. Man beachte, dass die Interferenzen zwischen $F_{1,2}$ und $F_{\bar{1},2}$ zweimal ein Maximum (bzw. Minimum) erreichen (1. Oberwelle). Tabelle 3 zeigt schliesslich einen Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten Phasen. Da das beschriebene Experiment nur den Phasenzusammenhang entlang h liefert, wurde über die berechneten Phasen von F_{1k} auf Absolutphasen umgerechnet. Tabelle 4 zeigt einen Vergleich der berechneten und der gemessenen Phasen. Man beachte, dass der allgemeine Phasenzusammenhang recht gut wiedergegeben wird. Bei vollständiger Vermessung der Reflexe nach h -Zeilen und k -Spalten (und evt. nach weiteren reziproken Gittergeraden) lässt sich die Genauigkeit der Phasenbestimmung durch Ausgleichsrechnung verbessern, da sich wie bereits in der vorangegangenen Arbeit erwähnt, Phasen der Reflexe höherer Ordnungen durch Kombination verschiedener h - und k -Phasendifferenzen gewinnen lassen.

Tabelle 3. Berechnete und gemessene Phasenverschiebungen (vgl. Fig. 10)

$\Delta\alpha_{ber}$	$\Delta\alpha_{gem}$	Zwischen Reflex
0,16	0,10	7 u. 6
0,75	0,80	6 u. 5
0,45	0,40	5 u. 4
0,99	0,85	4 u. 3
0,21	0,30	3 u. 2
0,71	0,75	2 u. 1
0,17	0,20	1 u. -1
0,02	0	-1 u. -2

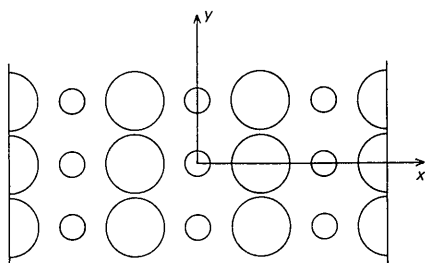


Fig. 6. Zentrosymmetrisches Gitter (dessen Vorzeichen gemessen wurden).

Tabelle 3 (Fort.)

$\Delta\alpha_{ber}$	$\Delta\alpha_{gem}$	Zwischen Reflex
0,54	0,60	-2 u. -3
0,16	0,10	-3 u. -4
0,75	0,85	-4 u. -5
0,45	0,50	-5 u. -6
0,99	0	-6 u. -7

Tabelle 4. Vergleich der berechneten und gemessenen Phasen

(hk)	$k=0$		
	φ_{ber}	φ_{exp}	$ F _{ber}$
(7,0)	0	—	0
(6,0)	0	—	0
(5,0)	0	—	0
(4,0)	0	—	0
(3,0)	0	—	0
(2,0)	0	—	0
(1,0)	0	—	0
(0,0)	0	—	10
$k=1$			
(7,1)	0,82	0,01	2,6
(6,1)	0,93	0,16	3,7
(5,1)	0,10	0,26	1,2
(4,1)	0,38	0,16	5,4
(3,1)	0,01	0,11	5,7
(2,1)	0,12	0,21	2
(1,1)	0,26	0,06	2,3
(0,1)	0	—	0
(-1,1)	0,70	0,71	2,6
(-3,1)	0,82	0,81	2,6
(-4,1)	0,93	0,91	3,7
(-5,1)	0,10	0,21	1,2
(-6,1)	0,83	0,41	5,4
(-7,1)	0,01	0,01	5,7
$k=2$			
(7,2)	0,36	0,29	5,3
(6,2)	0,20	0,19	0,9
(5,2)	0,45	0,39	2,4
(4,2)	0	0,99	2,3
(3,2)	0,01	0,14	3
(2,2)	0,80	0,84	3,5
(1,2)	0,09	0,09	2,9
(0,2)	0	—	0
(-1,2)	0,92	0,89	4,1
(-2,2)	0,90	0,89	3,6
(-3,2)	0,36	0,29	5,3
(-4,2)	0,20	0,19	0,9
(-5,2)	0,45	0,34	2,4
(-6,2)	0	0,84	2,3
(-7,2)	0,01	0,84	3
$k=3$			
(6,3)	0,08	0,23	4,1
(5,3)	0,80	0,93	3,2
(4,3)	0,05	0,18	5
(3,3)	0,25	0,38	3,4
(2,3)	0,13	0,23	2,3
(1,3)	0,78	0,78	3,9
(0,3)	0	—	0
(-1,3)	0,85	0,88	2
(-2,3)	0,52	0,48	3,4
(-4,3)	0,08	0,08	4,1
(-5,3)	0,80	0,78	3,2
(-6,3)	0,05	0,08	5
(-7,3)	0,25	0,33	3,4

Tabelle 4 (Fort.)

$k=4$			
(hk)	φ_{ber}	φ_{exp}	$ F _{\text{ber}}$
(7,4)	0,98	0,03	2,5
(6,4)	0,30	0,33	1,3
(5,4)	0,15	0,18	3,8
(4,4)	0,60	0,58	1,3
(3,4)	0,90	0,98	1,8
(2,4)	0,90	0,98	5,8
(1,4)	0,73	0,73	2,4
(0,4)	0	—	0
(-1,4)	0,14	0,13	5,1
(-2,4)	0,50	0,43	2,2
(-3,4)	0,98	0,98	2,5
(-4,4)	0,30	0,23	1,3
(-5,4)	0,15	0,18	3,8
(-6,4)	0,60	0,68	1,3
(-7,4)	0,90	0,98	1,8

$k=5$			
(hk)	φ_{ber}	φ_{exp}	$ F _{\text{ber}}$
(6,5)	0,15	0,25	2,3
(5,5)	0	0,05	6
(4,5)	0,85	0,85	2,3
(3,5)	0,70	0,65	1,2
(2,5)	0,05	0	3,8
(1,5)	0,40	0,40	3,2
(0,5)	0	—	0
(-1,5)	0,60	0,60	3,2
(-2,5)	0,95	0	3,8
(-3,5)	0,30	0,30	1,2
(-4,5)	0,15	0,05	2,3
(-5,5)	0	0,95	6
(-6,5)	0,85	0,75	2,3

Zusammenwirken der Beiträge mehrerer Strukturfaktoren

Es wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, dass wegen der unendlichen Ausdehnung der Spaltbeugungsfunktion immer die Beiträge mehrerer Reflexe interferierend zusammenwirken. Es wurde ferner gezeigt, dass man diese einzelnen Beiträge separieren kann, da sie in der Verschiebungsfunktion mit verschiedener Periode auftreten. Dabei entspricht die Grundwelle dem Zusammenwirken benachbarter Reflexe, die erste Oberwelle dem Zusammenwirken von Reflexen, die um zwei Indices getrennt sind *etc.* Bei der Diskussion der Beispiele haben wir an einigen Stellen von diesen Beziehungen Gebrauch gemacht. Fig. 11 zeigt nun einen besonders anschaulichen Fall der Überlagerungen mehrerer Reflexe. Das verwendete Gitter war ein einfaches quadratisches Lochgitter mit einer Lochgröße von 0,8 mm und einer Gitterkonstante von 1 mm. Fig. 11 zeigt die 'Verschiebungsfunktion' für die Reflexe $F_{h,2}$. Die benachbarten starken Reflexe $F_{0,2}$ und $F_{1,2}$ haben gleiche Phase. Die starken Zwischeninterferenzen schwanken praktisch nur mit der Grundperiode. Der Reflex $F_{2,2}$ ist ausgelöscht. Er wird von zwei starken Reflexen flankiert. Es tritt daher hier die erste Oberwelle auf. Da eine ungerade Anzahl von Gitterzellen durch den Spalt beleuchtet werden ($d=5a$), wirken die Interferenzen gegenphasig zusammen. Die Strukturfaktoren $F_{1,2}$ und $F_{3,2}$ haben daher Gegenphase. Man beachte aber, dass diese Interferenz-

funktion in der Nähe des Reflexes $F_{1,2}$ (trotz Überwiegen der ersten Oberwelle) etwas anders moduliert ist als in der Nähe des Reflexes $F_{3,2}$. Betrachtet man nun die Interferenzfunktion $F_{3,2}$ und $F_{4,2}$, so erkennt man unschwer wieder die Grundwelle, welche den beiden benachbarten starken Reflexen entspricht. Sie zeigt eine Phasenverschiebung von π an. Gleichzeitig bemerkt man aber sehr deutlich den Einfluss des Reflexes $F_{1,2}$ (zweite Oberwelle). Denn bei einer Verschiebung von $a/2$ tritt nicht, wie es bei ungestörtem Einwirken von Grundwelle der Fall sein müsste, ein Maximum auf.

Dieses Beispiel mag demonstrieren, welche Fülle an Informationen man bei Kombination von 'inhomogenem Primärstrahlenwellenfeld' mit 'kontinuierlicher Verschiebung' erhält.

Das begrenzte Gitter

Ein nach einer Zackenfunktion [$f(x)=1$ im Definitionsbereich, sonst $f(x)=0$] geformtes Wellenfeld kann (zumindest nach der kinematischen Theorie) nur Interferenzen des bestrahlten Kristallgitterbereichs hervorrufen. Es ist dabei gleichgültig, ob man das Wellenfeld begrenzt oder mit einem homogenen Wellenfeld arbeitet, und dafür das Gitter begrenzt.* Der einfachste Fall liegt bei Begrenzung des Gitters nach einer einzigen Elementarzelle vor. Dann zeigen bekanntlich die Knotenlinien (beim zentrosymmetrischen Fall) unmittelbar den Ort der Phasenumkehr an. Hosemann & Bagchi (1962) haben in einer Reihe von Arbeiten den Fall des aus mehreren Elementarzellen bestehenden begrenzten Kristalls näher untersucht und haben ge-

* Diese Äquivalenz gilt natürlich nur für den Spezialfall der Zackenfunktion.

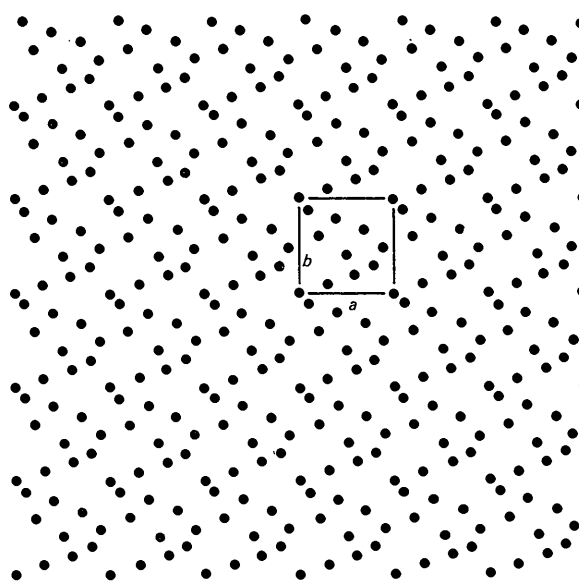


Fig. 9. Azentrisches Gitter mit 'Atomen' gleichen Gewichts.

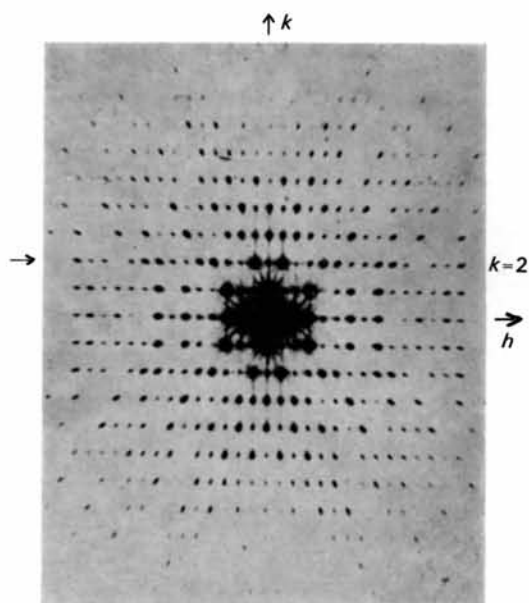


Fig. 7. Reziprokes Gitter des Gitters von Fig. 6.

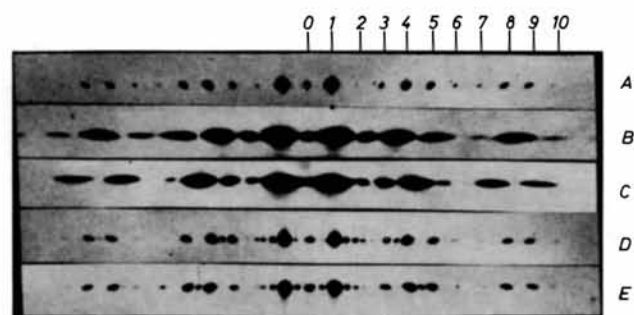


Fig. 8. Interferenzversuche mit Spalten der einfachen bzw. dreifachen Länge der Gitterkonstante a . *A*: Gittergerade für $k=2$ aus Fig. 7, *B*: einfach langer Spalt, 1. zentrosymmetrische Lage, *C*: einfach langer Spalt, 2. zentrosymmetrische Lage (verschoben um $a/2$), *D*: dreifach langer Spalt, 1. zentrosymmetrische Lage, *E*: dreifach langer Spalt, 2. zentrosymmetrische Lage.

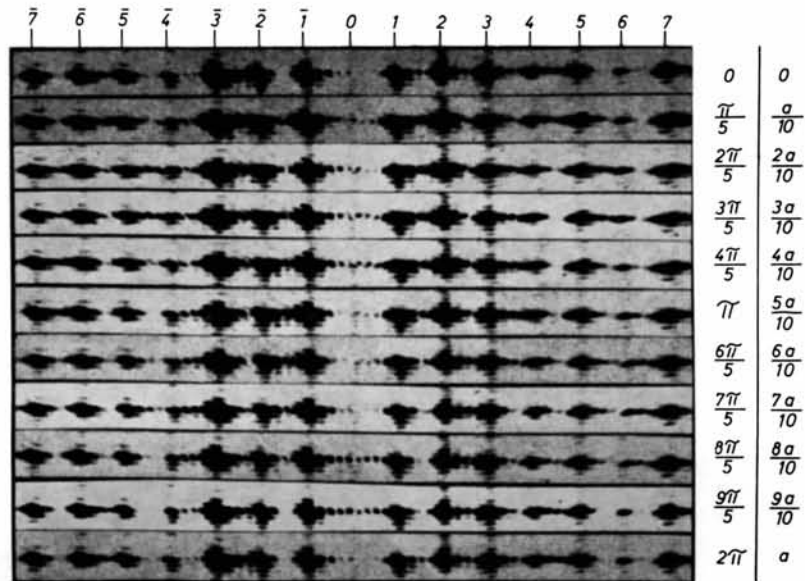


Fig.10. Gerade $F_{(h,2)}$ im reziproken Gitter des Objektes aus Fig.9 Spatlänge = $5a$. Sukzessive Verschiebungen von $a/10$ (vgl. rechte Spalte). Die den Minimas zugeordneten Phasendifferenzen zwischen benachbarten reziproken Gitterpunkten können in der vorangehenden Spalte unmittelbar abgelesen werden.

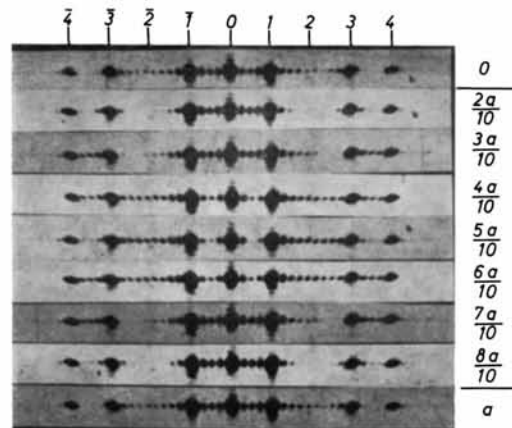


Fig.11. Oberwellen der Verschiebungsinterferenzfunktion eines zentrosymmetrischen Gitters.

zeigt, dass unter gewissen Voraussetzungen ebenfalls eine Vorzeichenbestimmung möglich erscheint. Die Methode gründet sich auf die beiden Beziehungen (2) und (3):

$$\varrho = \widehat{\varrho_0 p}, \quad (2)$$

$$F = F_0 \cdot P. \quad (3)$$

p ist ein beliebig begrenztes Punktgitter, ϱ_0 ist die Elektronendichte in der Elementarzelle, bezogen auf ein Symmetriezentrum. Die Faltungsoption (2) erzeugt aus dem Punktgitter p das begrenzte reelle Gitter ϱ . Nach (3) ergibt sich der Strukturfaktor F des begrenzten Gitters als Produkt aus dem Strukturfaktor F_0 einer Elementarzelle und der Fouriertransformierten P des begrenzten Punktgitters p . Nun besteht die Fouriertransformierte P eines begrenzten Punktgitters in bekannter Weise aus lauter gleichgeformten scharfen aber endlichen Maxima, deren Halbwertsbreiten umgekehrt proportional sind zu den Ausdehnungen des Gitters. Legt man nun die kontinuierliche Fouriertransformierte F_0 über die Funktion P und multipliziert beide Funktionen, so werden die Profile der Maxima P verformt, da sich F_0 im Gebiet dieser Maxima ändert. Man kann zeigen, dass diese Verformung zu einer Verschiebung des Maximums in Richtung des Gradienten der Fouriertransformierten F_0 führen muss. Man kann also durch Vermessung der Lagen der (endlich ausgedehnten) reziproken Gitterpunkte die Gradienten von F_0 bestimmen. Man kann ferner zeigen, dass diese Gradienten – neben den Intensitäten – zur Vorzeichenbestimmung im zentrosymmetrischen Fall ausreichen.

Die Methode ist allerdings bisher noch nicht in einem praktischen Fall angewandt worden. Zunächst ist leicht einzusehen, dass extrem kleine Kristalle für ihre Durchführung erforderlich sind, wenn man messbare Verschiebungen erreichen will. Das würde die Anwendung – zumindest bei Röntgenstrahlen – auf Kristallpulver beschränken, welche eine endliche 'Linienverbreiterung' zeigen müssen. Nun ist es ein Vorteil der Methode, dass die Ausdehnung von p nicht bekannt zu sein braucht und dass das Verfahren auch arbeitet, wenn die verschiedenen Kristallindividuen ein verschiedenes p haben. Es sind zwar dann die Verschiebungen der Maxima etwas verschieden, da sie aber in die gleiche Richtung weisen, könnte man aus einem solchen Experiment eine mittlere Verschiebung gewinnen. Doch gibt es leider eine prinzipielle Schwierigkeit: Wie aus der Voraussetzung (2) hervorgeht, muss jedes Kriställchen aus gleichen und unverletzten Elementarzellen des Inhalts ϱ_0 zusammengesetzt sein. Nun sind die Kantenflächen einer Elementarzelle geometrische Größen. Es wird in den seltensten Fällen vorkommen,

dass ein Kristall tatsächlich nach diesen Kantenflächen ausgebildet ist. Ändert man die Begrenzungen der Elementarzelle, so tritt eine drastische Änderung von F_0 ein. Besitzen die Kriställchen verschiedene Begrenzungen, so erhält man unübersichtliche Überlagerungen mit verschiedenem F_0 . Hinzu kommt, dass es – wieder aus physikalischen Gründen – vorkommen kann, dass die Ausdehnung des Gitters in verschiedene Raumrichtungen nicht einer ganzzahligen Anzahl von Elementarzellen entspricht. In diesem Fall ist der einfache Faltungssatz (2) überhaupt nicht mehr verwendbar.

Hingegen könnte man daran denken, diese Methode (für den Spezialfall der Zackenfunktion mit Ausdehnung nach unverletzten Elementarzellen) auf unseren Fall zu übertragen. Das ϱ_0 wird allerdings nicht nach einem Symmetriezentrum beschrieben sein. Doch lässt es sich leicht zeigen, dass bei Verschieben des Gitters gegen das Primärstrahlenwellenfeld – in analoger Weise wie bei unserem Verfahren – sich der Gradient (und damit die Verschiebung der Reflexe) in systematischer Weise ändert. Hieraus lassen sich die Extremwerte der Gradienten bestimmen, welche offenbar den zentrosymmetrischen Lagen des Gitters entsprechen müssen.

Es ist bemerkenswert, dass die Gradientenmethode die Daten mathematisch in genau umgekehrter Weise zerlegt, als es nach unserem Prinzip erfolgt: Der begrenzte Kristall wird im direkten Raum durch eine Faltung erzeugt, welcher ein Produkt im reziproken Raum entspricht. Man kann aber natürlich auch die Gradientenmethode nach unserer Zerlegung diskutieren. Dazu lässt sich Fig. 3 verwenden. Man erkennt unmittelbar, dass die Hauptmaxima der Spaltbeugungsfunktion mit den Ausläufern der Beugungsfunktionen benachbarter Reflexe interferieren und dass diese Interferenzen zu Seitlichen Verschiebungen der Hauptmaxima führen müssen, da sie auf Knoten der Spaltbeugungsfunktion liegen. Man versteht nun auch, dass diese Effekte sehr klein sind, da starke und schwache Beiträge interferieren.

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

- HOPPE, W. (1969). *Acta Cryst.* A25, 495.
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1962). *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, Amsterdam: North-Holland Publishing Company. (Dort weitere Literatur.)