

Abb. 8 u. 9. Die Funktionen $A(0; x_h)$ und $S(0; x_h)$ für die unendliche Kristallplatte und für den kugelförmigen Kristall.

Die Funktionen A und S sind bei gleichzeitiger Ersetzung beider Argumente durch ihre negativen Werte antisymmetrisch bzw. symmetrisch:

$$A(x_g; x_h) = \frac{1}{x_h} \left[\frac{\sin(2x_h - x_g) - \sin x_g}{2(x_h - x_g)} - \frac{\sin x_g}{x_g} \right], \quad (38)$$

$$A(x_g; 0) = j_1(x_g) = -A(x_g; x_g), \quad (38')$$

$$S(x_g; x_h) = \frac{1}{2x_h} \left[\frac{\cos x_g - \cos(2x_h - x_g)}{x_h - x_g} \right], \quad (39)$$

$$S(x_g; 0) = \frac{\sin x_g}{x_g} = S(x_g; x_g). \quad (39')$$

Die Abb. 8 und 9 zeigen die Funktionen

$$A(0; x_h) = \frac{1}{x_h} \left[\frac{\sin 2x_h}{2x_h} - 1 \right]$$

und

$$S(0; x_h) = \left(\frac{\sin x_h}{x_h} \right)^2$$

zusammen mit den entsprechenden Funktionen für die Kugel. Trotz der sehr verschiedenen geometrischen Kristallformen stimmen doch die Funktionen der Anregungsfehler qualitativ überein.

Herrn Prof. Dr. K. MOLIÈRE danke ich sehr für die Förderung dieser Arbeit. Den Herren Dr. K. KAMBE Dr. H. NIEHRS und Dr. E. H. WAGNER bin ich für viele Diskussionen und Ratschläge zu Dank verpflichtet. Besonderer Dank gebührt Herrn. H.-J. KRAUSS, der alle numerischen Rechnungen ausführte und die Abbildungen zeichnete. Der Max-Planck-Gesellschaft danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

Zur theoretischen Beschreibung von Umweganregungen bei Elektroneninterferenzen an Kristallen

Von H. FENGLER

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft *, Berlin-Dahlem
(Z. Naturforschg. 16 a, 1214—1223 [1961]; eingegangen am 18. Juni 1961)

In einer vorangegangenen Arbeit wurden allgemeine Formeln für die Streuintensität in einer Interferenzrichtung bis zur 2. BORNschen Näherung angegeben. Ihre physikalischen Aussagen werden hier diskutiert. Die Ergebnisse sind: 1. Die FRIEDELSche Regel verliert bereits in der zweiten Näherung ihre Gültigkeit. 2. Die Intensitätsformel der durch die zweite BORNsche Näherung erweiterten kinematischen Theorie geht für große Anregungsfehler der Umwegtripel und kleine Kristalle in die aus dem Zweistrahlfall der dynamischen Theorie folgende Formel über, wenn in dieser die BETHEschen Zusatzpotentiale berücksichtigt sind. 3. Lagen- und Intensitätsanomalien bei Interferenzen im konvergenten Bündel sowie das Auftreten verbotener Reflexe können erklärt werden. Als Beispiel wird die Intensität des (222)-Reflexes von Ge in Abhängigkeit vom Azimutwinkel berechnet. 4. Durch Hinzunahme der zweiten Näherung wird die durch das Quadrat des Volumens dividierte Intensität eine um einen konstanten Wert gedämpft oszillierende Funktion der Kristallgröße.

Die Beschreibung der Elektronenstreuung an Kristallen mit der 1. BORNschen Näherung heißt kinematische Theorie. Eine Erweiterung durch die 2. Näherung wurde in einer vorangegangenen Arbeit¹ vorgenommen. Die physikalischen Aussagen der dort

gewonnenen allgemeinen Formeln sollen jetzt diskutiert werden. Im Abschnitt A wird die FRIEDELSche Regel untersucht, in B die 2. Näherung mit dem Zweistrahlfall der dynamischen Theorie verglichen. In diesen beiden Abschnitten sind keine Voraus-

stehend. Diese Arbeit wird im folgenden als I zitiert; I, (24) z. B. bedeutet: Gl. (24) aus I.

* Abt. Prof. Dr. K. MOLIÈRE.

¹ H. FENGLER, Z. Naturforschg. 16 a, 1205 [1961], voran-



setzungen über die äußere Kristallform (abgesehen von einer sehr allgemeinen Symmetrieforderung) nötig. In der Einleitung zu I wurde erwähnt, daß die Effekte der Umweganregung weder durch die kinematische Theorie noch durch den Zweistrahlfall der dynamischen Theorie erfaßt werden können. Die Umweganregung läßt sich experimentell besonders gut bei Interferenzen im konvergenten Bündel² und an KIKUCHI-Linien beobachten. Die Variable, die den Ort auf einer Linie beschreibt, ist der Azimutwinkel φ . In der Nähe einer Stelle φ_0 , in der sich zwei oder mehrere Linien kreuzen, treten Anomalien auf. Um sie zu beschreiben, muß man den Anregungsfehler der Störlinie als Funktion des Azimutwinkels der gestörten Linie kennen. Damit befaßt sich der Abschnitt C. In D werden die Anomalien besprochen und in E das Auftreten verbotener Reflexe. Im Abschnitt F wird die Abhängigkeit der Streuintensität von der Kristallgröße diskutiert.

A. Die Friedelsche Regel³⁻⁶

Nach I,(2) und I,(6) ist die Streuintensität bis zur 2. Näherung in der Beobachtungsrichtung⁷ $\mathbf{f} = \mathbf{f}_g + \mathbf{x}_g$:

$$I^g = |f_1^g(\mathbf{f}, \mathbf{f}_0) + f_2^g(\mathbf{f}, \mathbf{f}_0)|^2$$

und nach I,(17) und I,(27)

$$I^g = \left(\frac{\tau}{4\pi} \right)^2 \left| u_g s(\mathbf{x}_g) - \frac{\tau}{(2\pi)^3} a \sum_h u_h u_{g-h} \cdot [A(\mathbf{x}_g; \varrho_h) + i S(\mathbf{x}_g; \varrho_h)] \right|^2.$$

Die Funktion s kann reell angenommen werden, wenn es im Kristallinnern ein Symmetriezentrum in bezug auf die Kristallbegrenzungen gibt. Mit diesem Punkt als Ursprung eines Koordinatensystems ist $c(\mathbf{r}) = c(-\mathbf{r})$ und daher auch⁸ $s(\mathbf{f}) = s(-\mathbf{f}) = \overline{s(\mathbf{f})}$:

$$I^g = \left(\frac{\tau}{4\pi} \right)^2 \left\{ |u_g|^2 s(\mathbf{x}_g)^2 - \frac{\tau}{(2\pi)^3} 2a s(\mathbf{x}_g) \cdot \left[\Re \overline{u_g} \sum_h u_h u_{g-h} A(\mathbf{x}_g; \varrho_h) + \Im \overline{u_g} \sum_h u_h u_{g-h} S(\mathbf{x}_g; \varrho_h) \right] \right\}. \quad (1)$$

(Das Quadrat der Summe gehört bereits zur 3. Näherung; das BORNsche Verfahren stellt ja eine Entwicklung nach Potenzen des Potentials dar.)

Die FRIEDELSche Regel besagt, daß enantiomorphe Kristalle⁹ durch Streuexperimente nicht zu unterscheiden sind. Die FOURIER-Darstellungen ihrer Potentiale unterscheiden sich nur dadurch, daß ihre FOURIER-Koeffizienten zueinander konjugiert komplex sind; für ihre Intensitätsformeln bedeutet das eine Umkehr des Vorzeichens vor dem Imaginärteil in (1). Enantiomorphe Kristalle sind also durch Intensitätsmessungen im Prinzip zu unterscheiden. Die FRIEDELSche Regel gilt schon in 2. Näherung nicht mehr. Für Kristalle mit Symmetriezentrum ist u_h reell:

$$I^g = \left(\frac{\tau}{4\pi} \right)^2 \left\{ u_g^2 s(\mathbf{x}_g)^2 - \frac{\tau}{(2\pi)^3} 2a s(\mathbf{x}_g) u_g \cdot \sum_h u_h u_{g-h} A(\mathbf{x}_g; \varrho_h) \right\}. \quad (2)$$

B. Vergleich der zweiten Näherung mit dem Zweistrahlfall der dynamischen Theorie

Für die Kristallkugel und die Kristallplatte ist nach I,(30'') bzw. I,(38'): $A(\mathbf{x}_g; 0) = -A(\mathbf{x}_g; \varrho_g)$. Diese Beziehung gilt allgemeiner:

$$\begin{aligned} a'(A + iS) &= F(\mathbf{x}_g; \varrho_g) = i \iint_{z' \leq z} c(x, y, z) c(x, y, z') \exp\{-i(\mathbf{x}_g, \mathbf{r})\} \exp\{i\varrho_g(z-z')\} d^3r dz', \\ F(\mathbf{x}_g; 0) &= i \iint_{z' \geq z} c(x, y, z) c(x, y, z') \exp\{-i(\mathbf{x}_g^{(x,y)}, \mathbf{r})\} \exp\{-i\varrho_g z'\} d^3r dz', \\ F(\mathbf{x}_g; \varrho_g) &= i \iint_{z' \leq z} c(x, y, z) c(x, y, z') \exp\{-i(\mathbf{x}_g^{(x,y)}, \mathbf{r})\} \exp\{-i\varrho_g z'\} d^3r dz'. \end{aligned}$$

Wie oben soll die Kristallbegrenzung so beschaffen sein, daß $c(\mathbf{r}) = c(-\mathbf{r})$ ist:

$$F(\mathbf{x}_g; 0) = i \iint_{z' \leq z} c(x, y, z) c(x, y, z') \exp\{i(\mathbf{x}_g^{(x,y)}, \mathbf{r})\} \exp\{i\varrho_g z'\} d^3r dz'.$$

² W. KOSSEL u. G. MÖLLENSTEDT, Ann. Phys., Lpz. (5) **36**, 113 [1939].

³ S. MIYAKE u. R. UYEDA, Acta Cryst. **3**, 314 [1950].

⁴ K. KOHRA, J. Phys. Soc. Japan **9**, 690 [1954].

⁵ H. NIEHRS, Z. Phys. **140**, 106 [1955].

⁶ F. FUJIMOTO, J. Phys. Soc. Japan **14**, 1558 [1959].

⁷ Sofern Bezeichnungen nicht erklärt werden, wurden sie aus I übernommen.

⁸ Wie im Teil I werden konjugiert komplexe Größen durch Querstriche gekennzeichnet.

⁹ Das sind Kristalle, die durch Spiegelung an einem inneren Punkt auseinander hervorgehen.

Daraus folgt aber:

$$A(\chi_g; 0) = -A(\chi_g; \varrho_g); \quad S(\chi_g; 0) = S(\chi_g; \varrho_g). \quad (3)$$

Die Summe in (1) enthält auch die Glieder $h=0$; $h=g$. Da das Produkt $u_0 |u_g|^2$ reell ist, verschwindet der Imaginärteil und von den Gliedern $h=0$, $h=g$ bleibt übrig:

$$u_0 |u_g|^2 [A(\chi_g; 0) + A(\chi_g; \varrho_g)] \equiv 0 \quad \text{nach (3).}$$

Für den reinen Zweistrahlfall (alle Tripel außer 0 und g werden vernachlässigt) gibt es also bis zur 2. Näherung noch keine Kopplung zwischen den Intensitäten von Primär- und Interferenzstrahl.

Sind die Anregungsfehler ϱ_h für alle Tripel $h \neq 0, g$ genügend groß, dann lässt sich das Integral in I.(18b), aus dem die Funktionen A und S gewonnen wurden, sehr leicht abschätzen:

$$a(A + iS) = \int \frac{s(\mathbf{f}_h + \chi_g - \mathbf{f}_1) s(\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_h)}{k_1^2 - k^2 - i\varepsilon} d^3\mathbf{f}_1.$$

Die Hauptbeiträge des Integrals liegen in der Nähe von $\mathbf{f}_1 = \mathbf{f}_h$; an dieser Stelle ist $(k_1^2 - k^2)^{-1}$ innerhalb der Halbwertsbreite von s nahezu konstant, da $\varrho_h = k - k_h$ groß ist:

$$a(A + iS) \xrightarrow{\varrho_h \text{ groß}} \frac{1}{k_h^2 - k^2} \cdot \int s(\chi_g + \mathbf{f}_h - \mathbf{f}_1) s(\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_h) d^3\mathbf{f}_1 = \frac{(2\pi)^3}{\tau} \frac{s(\chi_g)}{k_h^2 - k^2}.$$

Für große ϱ_h ist also

$$\begin{aligned} aA(\chi_g; \varrho_h) &\approx \frac{(2\pi)^3}{\tau} \frac{s(\chi_g)}{k_h^2 - k^2} = -\frac{(2\pi)^3}{\tau} \frac{s(\chi_g)}{(k+k_h)\varrho_h} \\ &\approx -\frac{(2\pi)^3}{\tau} \frac{s(\chi_g)}{2k\varrho_h}, \quad S(\chi_g; \varrho_h) \approx 0. \end{aligned}$$

$$I^g \approx \left(\frac{\tau}{4\pi}\right)^2 \left\{ |u_g|^2 - 2 \Re e u_g \sum_{h \neq g} \frac{u_h u_{g-h}}{k_h^2 - k^2} \right\} \quad (4)$$

in Richtung maximaler Intensität.

Nach der Zweistrahlnäherung der dynamischen Theorie erhält man bei Berücksichtigung der BETHEschen Zusatzpotentiale¹⁰ (χ_g wieder so gewählt, daß I^g maximal wird)¹¹

$$I_{\text{dyn.}}^g = I_0 \sin^2 \left\{ B \left| u_g - C \sum_{h \neq g} \frac{u_h u_{g-h}}{k_h^2 - k^2} \right| \right\}. \quad (5)$$

Die Konstante B ist der Kristalldicke proportional. Für kleine Kristalle kann der Sinus entwickelt werden. Das erste Glied liefert im wesentlichen (4). Beide Gln. gelten nur für „hinreichend große“

$\varrho_h (h \neq 0, g)$. Diese Bedingung lässt sich präzisieren, wenn man die expliziten Ausdrücke I.(30') (Kugel) bzw. I.(38) (Platte) benutzt. In beiden Fällen ergibt sich: $A(0; x_h) \sim -1/x_h$ für $x_h > 10$ ($x_h = R \varrho_h$ für die Kugel und $x_h = \frac{1}{2} D \zeta_h$ für die Platte) (vgl. Abb. I, 8). Die Verwendung der BETHEschen Zusatzpotentiale ist danach erlaubt, wenn die Bedingung $D \zeta_h > 20$ erfüllt ist. Es kommt also nicht allein auf die Größe des Anregungsfehlers an, sondern immer auf das Produkt aus Kristalldicke und Anregungsfehler. Danach ist für sehr dünne Kristalle (in der Grenze $D \rightarrow 0$) die Berücksichtigung weiterer Streuwellen neben 0 und g durch BETHEsche Zusatzpotentiale nicht erlaubt (vgl. hierzu¹²).

C. Die Abhängigkeit des Anregungsfehlers ϱ_h vom Azimutwinkel

Der erste Term in der geschweiften Klammer von Gl. (1) gibt die Streuintensität in erster Näherung an; d. h. die durch die kinematische Theorie beschriebene Intensität. Es ist der Anteil der Elektronen, der direkt aus der Primärrichtung in die Richtung $\mathbf{f} = \mathbf{f}_g + \chi_g$ abgelenkt wird. Der zweite Ausdruck in der Klammer hat die folgende Bedeutung: ein bestimmter Anteil von Elektronen wird aus der Einfallsrichtung \mathbf{f}_0 in die Richtung \mathbf{f}_h gestreut; von diesen Elektronen gelangt ein Teil durch einen zweiten Streuakt in die Richtung \mathbf{f}_g (Abb. 1). Dieser Prozeß wird Umweganregung genannt¹³.

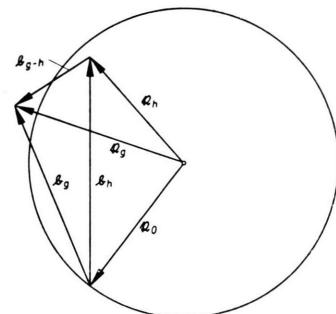


Abb. 1. Umweganregung über \mathbf{f}_h nach \mathbf{f}_g .

In (1) wird über alle möglichen „Zweierumwege“ summiert. (Die höheren Näherungen enthalten längere Umwege: $\mathbf{f}_0 \rightarrow \mathbf{f}_{h1} \rightarrow \mathbf{f}_{h2} \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{f}_{hn} \rightarrow \mathbf{f}_g$.) Die Stärke des Umweganteils wird durch das Pro-

¹⁰ Z. G. PINSKER, Electron Diffraction, Butterworths Scientific Publications, London 1953, S. 167 ff.

¹¹ H. NIEHRS, private Mitteilung.

¹² S. MIYAKE, J. Phys. Soc. Japan **14**, 1347 [1959].

¹³ M. RENNINGER, Z. Phys. **106**, 141 [1937].

dukt $u_h u_{g-h}$ und durch die Funktionen $A(\chi_g; \varrho_h)$ und $S(\chi_g; \varrho_h)$ bestimmt. Der Anregungsfehler ϱ_h und damit die Funktionen $A(\chi_g; \varrho_h)$ hängen von der Einfallsrichtung \mathbf{f}_0 ab. Sie ist so gewählt, daß nahezu $\mathbf{f} - \mathbf{f}_0 = \mathbf{b}_g$ ist. Diese Bedingung bleibt erfüllt, wenn das aus \mathbf{f}_g , \mathbf{f}_0 und \mathbf{b}_g gebildete Dreieck um \mathbf{b}_g gedreht wird (Abb. 1). Von dem durch die Interferenzbedingung nicht festgelegten Azimutwinkel dieser Drehung hängt ϱ_h ab.

$$\mathbf{f}_0 = -\frac{1}{2} \mathbf{b}_g + m \hat{\alpha}; \quad |\hat{\alpha}| = 1; \quad (\mathbf{b}_g, \hat{\alpha}) = 0;$$

$$m = \sqrt{k^2 - \frac{1}{4} \mathbf{b}_g^2} \approx k.$$

$$\varrho_h = k - k_h = k - \sqrt{k^2 + (\mathbf{b}_h, \mathbf{b}_{h-g}) + 2 m (\mathbf{b}_h, \hat{\alpha})},$$

$$\begin{aligned} \varrho_{g-h} &= k - k_{g-h} \\ &= k - \sqrt{k^2 + (\mathbf{b}_h, \mathbf{b}_{h-g}) - 2 m (\mathbf{b}_h, \hat{\alpha})}. \end{aligned}$$

Für $\mathbf{b}_h = \alpha \mathbf{b}_g$ ist $\varrho_h = \varrho_{g-h}$ unabhängig vom Azimut. Die noch unbestimmte Komponente des Vektors $\hat{\alpha}$ dient zur Messung des Azimuts. $\hat{\alpha}_1$ sei eine (beliebige) Anfangsrichtung in der Azimutebene. Der Azimutwinkel φ ist dann gegeben durch $(\hat{\alpha}, \hat{\alpha}_1) = \cos \varphi$; mit

$$(\mathbf{b}_h, \hat{\alpha}_1) = b_h \cos \psi_h \text{ und } (\mathbf{b}_h, \mathbf{b}_g) = b_h b_g \cos \vartheta$$

wird

$$(\mathbf{b}_h, \hat{\alpha}_1) = b_h (\cos \psi_h \cos \varphi + \sin \varphi \sin \psi_h \sin \vartheta).$$

Die Willkür im Winkel ψ_h kann noch ausgenutzt werden: $\hat{\alpha}_1$ wird senkrecht zu einem festen Vektor \mathbf{b}_{h_1} gewählt, also $\psi_{h_1} = \pi/2$; es gibt dann eine ganze Schar von Vektoren \mathbf{b}_h , die auf $\hat{\alpha}_1$ senkrecht stehen; nämlich alle $\mathbf{b}_h = \alpha \mathbf{b}_{h_1} + \beta \mathbf{b}_g$; insbesondere gehört \mathbf{b}_{g-h_1} zu dieser Schar. (Alle Vektoren der Schar liegen in einer Ebene; sie gehören einer Zonengemeinschaft an.) (Beispiel: $\mathbf{b}_g = (222)$; $\hat{\alpha}_1 \sim [101]$; alle Vektoren $\mathbf{b}_h = (h \ h_2 \ h)$ sind orthogonal zu $\hat{\alpha}_1$.) Für sie vereinfacht sich der Anregungsfehler:

$$\begin{aligned} \varrho_h(\varphi) &= k - \sqrt{k^2 + (\mathbf{b}_h, \mathbf{b}_{h-g}) + 2 m b_h \sin \vartheta \sin \varphi} \\ &= \varrho_{g-h}(-\varphi). \end{aligned} \quad (6)$$

Da k sehr groß gegen alle b_h ist, kann die Wurzel entwickelt werden:

$$\varrho_h \approx -\frac{b_h m \sin \vartheta}{k} \sin \varphi - \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{b}_h, \mathbf{b}_{h-g})}{k}.$$

Für kleine φ erhält man schließlich:

$$\varrho_h \approx -\frac{m b_h \sin \vartheta}{k} \varphi - \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{b}_h, \mathbf{b}_{h-g})}{k}, \quad (7)$$

$$\varrho_{g-h} \approx +\frac{m b_h \sin \vartheta}{k} \varphi - \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{b}_h, \mathbf{b}_{h-g})}{k}.$$

Das ist eine zu $\varphi = 0$ symmetrische Geradenschar;

zur Geraden $\varrho_h(\varphi)$ auf der Seite positiver φ gehört die Gerade $\varrho_{g-h}(\varphi)$ auf der Seite negativer φ .

In Abb. 2 ist eine solche zum Azimut $\hat{\alpha}_1 \sim [101]$ gehörende Schar für das Diamant-Gitter mit $\lambda/a = 0,02$ (a = Gitterkonstante) gezeichnet. Diese Bilder

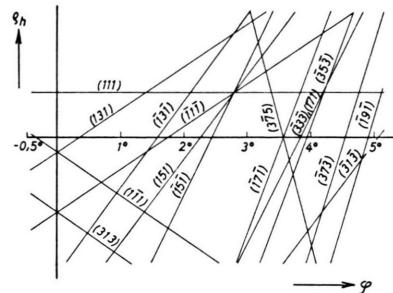


Abb. 2. Die zum Azimut $\hat{\alpha}_1 \sim [101]$ gehörende Geradenschar des Anregungsfehlers ϱ_h für das Diamantgitter ($\lambda/a = 0,02$; λ = Wellenlänge, a = Gitterkonstante). Zu $\varphi = 0$ symmetrische Geradenpaare sind (131); (111) und (111); (313).

sind für die numerische Rechnung und für die erste Deutung eines Experimentes sehr nützlich. Sie zeigen diejenigen Azimutstellen, für die die Umweganregung besonders bemerkbar sein wird. Besonders wichtig sind die niedrig indizierten Geraden, da für sie das Produkt $u_h u_{g-h}$ groß ist. Auch die Vorzeichen der Funktion $A(\chi_g; \varrho_h)$ lassen sich aus der Abb. ablesen, so daß man bei Kenntnis des Vorzeichens von $u_g u_h u_{g-h}$ weiß, ob der Umweg über \mathbf{f}_h die Intensität in Richtung \mathbf{f}_g verstärkt oder schwächt.

Man zeigt noch leicht, daß die Geraden ϱ_h und ϱ_{h-n_g} ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots$) zueinander parallel verlaufen.

Aus (7) ist die Abhängigkeit des Anregungsfehlers von der Wellenlänge abzulesen¹⁴. Für große Elektronenenergien ($k \gg |\mathbf{b}_g|$) ist $m \approx k$, so daß der Koeffizient von φ unabhängig von k ist. Die Steigungen der Geraden der Abb. 2 bleiben daher bei Änderungen der Wellenlänge konstant. Nur der Ordinaten- und Abszissenmaßstab wird im Verhältnis λ/λ_1 geändert, wenn λ_1 eine beliebig gewählte Ausgangswellenlänge ist. Er wird gedehnt, wenn $\lambda < \lambda_1$ ist und zusammengedrückt, wenn $\lambda > \lambda_1$ ist. Bei der numerischen Rechnung wird man einen Umweg nur dann berücksichtigen, wenn sein Anregungsfehler einen durch die gewünschte Genauigkeit vor-

¹⁴ Wenn die Spannung variiert wird, muß gleichzeitig die Einfallsrichtung so geändert werden, daß die Interferenzbedingung $\mathbf{f} = \mathbf{f}_g$ (oder $\varrho_g = 0$) erfüllt bleibt; die Gl. (7) geben die Anregungsfehler der Umwegtripel an, wenn $\varrho_g = 0$ ist.

geschriebenen Wert unterschreitet. Da bei Verringerung der Wellenlänge die Werte des Anregungsfehlers an einem festen Azimut herabgesetzt werden, können neue Umwege auftreten; für die Intensitätsverteilung ist daher die Maßstabsänderung nicht der einzige Effekt. In der Summe in (1) können die Glieder h und $g-h$ zusammengefaßt werden:

$$\begin{aligned} f(\varphi) = & \Re \bar{u}_g \sum_{h \neq 0, g; g-h} u_h u_{g-h} [A(\chi_g, \varrho_h(\varphi)) \\ & + A(\chi_g, \varrho_{g-h}(\varphi))] \\ & + \Im \bar{u}_g \sum_{h \neq 0, g; g-h} u_h u_{g-h} [S(\chi_g, \varrho_h(\varphi)) \\ & + S(\chi_g, \varrho_{g-h}(\varphi))] \\ = & f(-\varphi) \quad \text{wegen } \varrho_{g-h}(\varphi) = \varrho_h(-\varphi). \end{aligned}$$

Die Intensität I^g ist eine symmetrische Funktion des Azimutwinkels φ , solange nur Umwege über solche h auftreten, für die $(b_h, \hat{a}_1) = 0$ ist.

D. Durch Umweganregung verursachte Intensitäts- und Lagenanomalien¹⁵

Bei Elektroneninterferenzen im konvergenten Bündel sind Primär- und Interferenzreflexe nicht punkt-, sondern kreisförmig. Enthält der Primärkegel ein Stück des KOSSEL-Kegels $-g$, so erscheint im Reflexkreis g die helle KIKUCHI-Linie g , im primären Reflexkreis 0 die dunkle Linie $-g$. Der Abstand beider Linien ist dem Streuwinkel $\Theta_g \approx b_g/k$ proportional. Der Parameter, der die Linie g beschreibt, ist der Azimutwinkel φ . Diese Versuche zeigen – genau wie die KIKUCHI-Diagramme – sehr übersichtlich die Abhängigkeit der Intensität vom Azimutwinkel. Enthält der Einfallskegel auch noch ein Stück des KOSSEL-Kegels $-h$, dann enthält der Reflexkegel h den KOSSEL-Kegel $h-g$ und die durch Umweganregung bewirkten Effekte können gut beobachtet werden. Die Linie g wird von den Linien h und $g-h$ gekreuzt. Die Strecke zwischen den Schnittpunkten liegt entweder völlig innerhalb der Bänder $-h$, h und $g-h$, $h-g$ oder völlig außerhalb, je nachdem ob der Winkel zwischen b_h und b_{g-h} größer oder kleiner $\pi/2$ ist; ist er gleich $\pi/2$, dann schneiden sich die Linien g , h und $g-h$ in einem Punkt. [Abb. 3, 4; $\mathfrak{B}_f = (L/k) b_f$; L ist der Abstand des Kristalls von der Photoplatte.]

Jedem Punkt auf der Linie $+g$ kommt der Anregungsfehler $\varrho_g = 0$ zu; entsprechend ist für Punkte

auf den Linien h bzw. $g-h$ $\varrho_h = 0$ und $\varrho_{g-h} = 0$. Für beliebige Punkte erhält man den Anregungsfehler aus dem Abstand d des Punktes von der betrachteten Linie nach der Näherungsformel $\varrho_f \approx d b_f/L$, wo L die Entfernung des Kristalls von der Beobachtungsebene ist. Man beweist damit leicht aus den Abb. 3 oder 4 die Beziehung (6):

$$\varrho_h(\varphi) = \varrho_{g-h}(-\varphi).$$

(Der Mittelpunkt der Strecke BC ist der Azimutwinkel $\varphi = 0$.) ϱ_h und ϱ_{g-h} haben für alle Punkte auf der Strecke BC gleiches Vorzeichen; es ist nach Gl. (7) durch das Vorzeichen des skalaren Produktes (b_h, b_{g-h}) bestimmt: für die Abb. 3 ist also $\varrho_g < 0$, $\varrho_{g-h} < 0$ und für die Abb. 4 $\varrho_g > 0$, $\varrho_{g-h} > 0$ für alle Punkte auf der Strecke BC; ϱ_h wechselt bei C, ϱ_{g-h} bei B das Vorzeichen.

Versuche der oben beschriebenen Art wurden vor einigen Jahren von MENZEL-KOPP¹⁶ an Glimmer

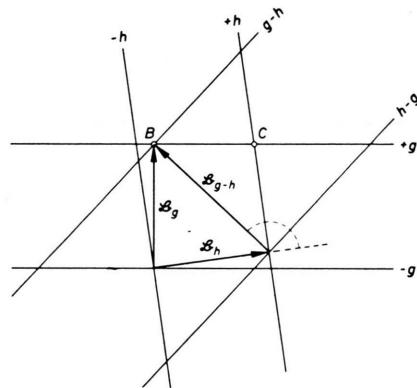


Abb. 3

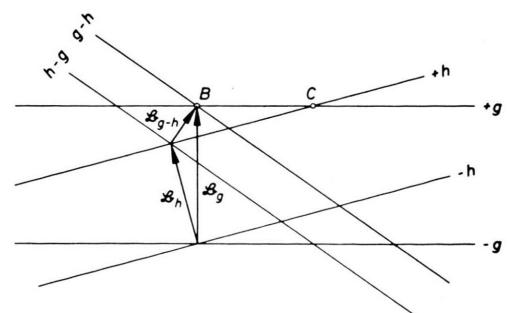


Abb. 4

Abb. 3 u. 4. Die drei Bänder $(g, -g)$, $(h, -h)$ und $(g-h, h-g)$ für $\angle(b_h, b_{g-h}) > \pi/2$ bzw. $< \pi/2$.

daß er ihm diese unveröffentlichte Arbeit zur Verfügung stellte.

¹⁶ CHR. MENZEL-KOPP, Ann. Phys. (6) 9, 259 [1951].

¹⁵ Herr Dr. NIEHRS diskutierte die gleichen Versuche nach der Formel (5). Der Verfasser ist Herrn NIEHRS sehr dankbar,

(Muskovit) und von PFISTER¹⁷ an Bleijodid gemacht. Ihre Ergebnisse waren:

- a) Die Intensitätsverteilung auf der Linie g ist symmetrisch zum Mittelpunkt der Strecke BC.
- b) Ist u_g klein (so daß keine zu Nebenmaxima gehörenden Linien auftreten), dann ist im Falle der Abb. 3 [$\nexists(b_g, b_{g-h}) > \pi/2$] die Intensität innerhalb BC verstärkt gegenüber der Intensität auf der Linie g in großer Entfernung von den Punkten B und C; im Falle der Abb. 4 [$\nexists(b_g, b_{g-h}) < \pi/2$] geschwächt (Intensitätsanomalien).

- c) Ist u_g so groß, daß Nebenmaxima auftreten, dann sind deren Linien in der Nähe der Störstellen im Verhältnis zum ungestörten Verlauf verschoben (Lagenanomalien).

Daß (1) die Eigenschaft a) hat, wurde schon festgestellt. Zur Prüfung von b) wird angenommen, daß nur die Umwege h und $g-h$ auftreten (zur Vereinfachung werden Kristalle mit Symmetriezentrum betrachtet):

$$I^g = \left(\frac{\tau}{4\pi} \right)^2 \left\{ u_g^2 s(\chi_g) - \frac{\tau}{(2\pi)^3} 2a s(\chi_g) u_g u_h u_{g-h} \cdot [A(\chi_g; \varrho_h(\varphi)) + A(\chi_g; \varrho_{g-h}(\varphi))] \right\}. \quad (8)$$

In großer Entfernung von den Kreuzungspunkten B, C der Abb. 3 und 4 ist die Funktion A praktisch null; nur der erste Term gibt Beiträge zu I^g (normale Intensität). In der Nähe von B, C kommt der Umweganteil hinzu, dessen Azimutabhängigkeit durch die Funktion A gegeben wird. ϱ_h ist im Punkte C und ϱ_{g-h} im Punkte B gleich null. $A(\chi_g; \varrho_h) + A(\chi_g; \varrho_{g-h})$ ist die Überlagerung zweier Funktionen der Abb. I, 3, deren Ordinatenachsen durch C bzw. B gehen.

Alle Aussagen waren bislang unabhängig von der Kristallgestalt. Die genauen Formen der Kurven A sind nur für die Kugel und die Platte bekannt. Beide stimmen qualitativ gut überein (vgl. Abb. I, 8); das wird auf die allgemeingültigen Beziehungen

$$A(\chi_g; \varrho_h) = A(-\chi_g; -\varrho_h)$$

und $A(\chi_g; \varrho_h)_{\text{große } \varrho_h} \approx -1/\varrho_h$

zurückzuführen sein; sie machen es auch wahrscheinlich, daß die Abb. I, 3 die prinzipielle Form der Kurven A für jede Kristallgestalt wiedergibt. Die Abb. 5 a, b zeigen die Kurven

$$-[A(0; \varrho_h) + A(0; \varrho_{g-h})]$$

¹⁷ H. PFISTER, Ann. Phys., Lpz. (6) 11, 239 [1953].

¹⁸ Der Verfasser ist Frau Dr. MENZEL-KOPP sehr dankbar für

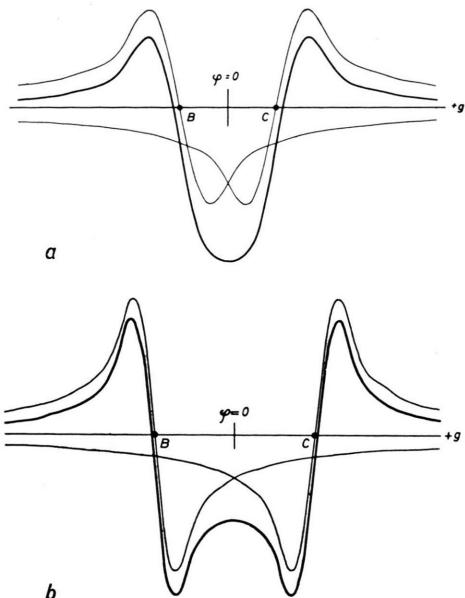


Abb. 5 a, b. Die Kurven $-[A(0; \varrho_h) + A(0; \varrho_{g-h})]$ für zwei verschiedene Entfernungen der Punkte B, C.

(stark ausgezogene Linien) für den Fall, daß $\nexists(b_h, b_{g-h}) > \pi/2$ ist (vgl. Abb. 3). Sie bedeuten Intensitätsschwächung innerhalb B, C, wenn das Produkt der FOURIER-Koeffizienten $u_g u_h u_{g-h} > 0$ ist. Den Fall der Intensitätsverstärkung zwischen B, C erhält man durch Spiegelung der Kurven an der Abszissenachse. In Abb. 5 a entspricht der Abstand der Punkte B, C dem des Geradenpaars (111), (313) der Abb. 2 mit $\lambda/a = 0,02$ und einer Kristalldicke von 200 Å. In Abb. 5 b wurde der Abstand der Punkte B, C den experimentellen Verhältnissen angepaßt, wie sie bei MENZEL-KOPP¹⁶ vorlagen (vgl. Abb. 2 a in¹⁶). Hier wird die Linie (602) von den Linienpaaren (331), (331); (060), (662); (391), (391) und (662), (060) gekreuzt.



Abb. 6. Die Intensität längs der Linie (602) bei Glimmer (Muskovit) nach einer Photometerkurve.

Abb. 6 stellt die Intensität längs der Linie (602) dar. Sie wurde aus einer Photometerkurve durch Umrechnung von Schwärzung auf Intensität gewonnen. Über die Schwankungen, die die Photometerkurve zeigte, wurde graphisch gemittelt¹⁸. Das Experiment ergibt also Intensitätsschwächung zwischen den Kreuzungsstellen B, C. Da Glimmer eine nahezu

die Erlaubnis, diese noch nicht veröffentlichte Kurve zu verwenden.

hexagonale Struktur hat, kann man angenähert mit reellen FOURIER-Koeffizienten rechnen. Für das Paar (331), (331) ist $\angle(\mathbf{h}_h, \mathbf{h}_{g-h}) < \pi/2$, für die anderen drei Paare ist der Winkel größer als $\pi/2$. Nimmt man an, daß für die Intensitätsanomalie hauptsächlich das Paar (331), (331) verantwortlich ist (wegen des großen FOURIER-Koeffizienten), so muß $u_{602} u_{331} u_{331} < 0$ sein, damit Intensitätsschwächung resultiert. Wegen $u_{331} = u_{\bar{3}\bar{3}1}$ bedeutet das: $u_{602} < 0$. Allerdings ist dieses Ergebnis wegen der Vernachlässigung der drei anderen kreuzenden Paare unsicher, zumal man noch die Beiträge höherer Näherungen berücksichtigen sollte, wenn mehr als zwei Linien sich in einem Punkte kreuzen. Im Prinzip scheint es aber möglich zu sein, das Vorzeichen von FOURIER-Koeffizienten mittels Umweganregung zu bestimmen. Man benötigt dazu keine genauen Intensitätsmessungen, sondern es ist nur festzustellen, ob Verstärkung oder Schwächung der Intensität vorliegt. Man sollte im Experiment solche Einstrahlrichtungen wählen, für die eine Linie g nur von einem Paar h , $g-h$ gekreuzt wird. Die in Abb. 5 b und 6 dargestellten Kurven stimmen qualitativ gut überein. Gehen die Linien g , h und $g-h$ durch einen Punkt (d. h. die Punkte B, C fallen zusammen), dann heben die beiden Kurven einander auf; es sind keine Intensitätsanomalien zu erwarten.

Die Theorie ist also in der Lage, die oben unter a) und b) angeführten Versuchsergebnisse (wenigstens qualitativ) zu beschreiben.

Frau MENZEL-KOPP bezeichnet die Verschiebung der Nebenmaxima in der Nähe der Kreuzungsstellen zweier KIKUCHI-Linien als Lagenanomalie. In den gewöhnlichen KIKUCHI-Diagrammen (Linien, die durch unelastische Streuung entstanden sind) sieht man diese Nebenmaxima meist nicht. Aber die Linien selbst (Hauptmaxima) zeigen häufig an Kreuzungsstellen Verbiegungen; zwischen zwei Kreuzungsstellen erscheint die Linie mitunter etwas verbreitert und verschoben. Kann man die Lagenanomalien der Hauptmaxima verstehen, dann wird man in gleicher Weise die der Nebenmaxima beschreiben können.

In der Gl. (2) ist der Vektor χ_g ein geeigneter Parameter, Lagenanomalien zu beschreiben. Die Funktion $s(\chi_g)$ gibt eine um $|\chi_g| = 0$ symmetrische Intensitätsverteilung mit dem Maximum bei $|\chi_g| = 0$; das gibt die Lage der ungestörten Linie g . Im Störterm hängt die Funktion $A(\chi_g; \varrho_h)$ von χ_g ab. Liegt der reziproke Gitterpunkt g auf der Ausbreitungs-

kugel, dann liefert auch A eine Intensitätsverteilung mit dem Maximum bei $|\chi_g| = 0$ (Abb. I, 6). Der Störterm würde dann keine Lagenanomalien verursachen. Hat der Gitterpunkt g einen endlichen Abstand ϱ_g von der Ausbreitungskugel, dann liegen die Extrema von $A(\chi_g; \varrho_h)$ bei Werten mit $|\chi_g| \neq 0$, die noch von ϱ_h abhängen (Abb. I, 4). Die Intensitätsmaxima des Störterms liegen auf gekrümmten Linien.

Die Funktionen der Intensitätsverteilung sind $s(\chi_g)^2$ (1. Näherung) und $-s(\chi_g) A(\chi_g; \varrho_h)$ (2. Näherung). Der Abstand ihrer Maxima ist etwa von der Größe der Halbwertsbreiten der Funktionen s und A . Aus der Überlagerung wird daher hauptsächlich eine Verbreiterung des Maximums resultieren, was auch eine Verschiebung des Intensitäts schwerpunktes bedeutet.

Ob die Effekte quantitativ richtig wiedergegeben werden und ob auch nach der Überlagerung die Krümmung der Linien in der Nähe einer Kreuzungsstelle noch merkbar vorhanden ist, kann nur die Durchrechnung eines Beispiels zeigen, für das auch Photometerkurven vorliegen.

E. Verbogene Reflexe

Die FOURIER-Entwicklung I, (7) des Potentials berücksichtigt nur die Translationsinvarianz des Gitters, aber nicht die Invarianz gegen die Operationen der Punktgruppe. Diese Forderungen liefern Bedingungsgleichungen für die FOURIER-Koeffizienten des Potentials. Unter ihnen sind diejenigen besonders wichtig, die das Verschwinden eines FOURIER-Koeffizienten verlangen. In erster Näherung ist die Intensität in der Beobachtungsrichtung $\mathbf{f} \approx \mathbf{f}_g$ proportional zu $|u_g|^2$. Verlangt die Punktgruppe $u_g = 0$, dann muß nach der 1. Näherung der Reflex $(g^1 g^2 g^3)$ im Beugungsdiagramm fehlen; er ist „ausgelöscht“. Da die Auslöschungsgesetze eine Folge der Kristallsymmetrie sind, kann man umgekehrt aus dem Fehlen von Beugungsreflexen auf die Kristallsymmetrie schließen. Für das flächen- und raumzentrierte kubische Gitter müssen die Auslöschungsgesetze auch in den höheren Näherungen gültig bleiben. Dagegen sind die des hexagonalen Graphitgitters in 2. Näherung nicht mehr gültig.

Außer diesen durch die Symmetrie bedingten Auslösungen gibt es noch solche, die aus der Atombesetzung der Elementarzelle resultieren; z. B. sind für Kristalle des Diamantgitters die Beugungsreflexe

$(2g^1 2g^2 2g^3)$ mit $g^1 + g^2 + g^3$ ungerade sehr schwach, wenn die Elementarzelle verschiedene Atomsorten enthält (z. B. Zinkblende); diese Reflexe fehlen in 1. Näherung ganz, wenn die Kristalle einatomar sind (z. B. Diamant, Ge, Si). Diese durch die spezielle Zellenbesetzung bewirkte Regel ist in 2. Näherung ungültig. Tatsächlich werden solche Reflexe auch beobachtet. Da sie in 1. Näherung verboten sind, heißen sie „verbotene Reflexe“. Ihre Intensität ist stark vom Azimut abhängig, wie in Abschnitt C gezeigt wurde. RENNINGER^{13, 19} hat die Intensität des (222)-Reflexes von Diamant für RÖNTGEN-Strahlen in Abhängigkeit vom Azimutwinkel gemessen und die Ergebnisse qualitativ mit Umweganregung gedeutet. Für CuKa-Strahlung treten wegen der großen Wellenlänge nur wenig Umwegtripel auf; die ihnen entsprechenden Intensitätsmaxima sind durch eine niedrige, gleichmäßige Untergrundkurve getrennt. Die Untergrundintensität glaubt man auf eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung in den C-Atomen zurückführen zu können²⁰. Die vom Azimutwinkel unabhängigen Umwegbeiträge des (111)-Reflexes wären ebenfalls eine mögliche Erklärung für die Untergrundkurve. Aber das Produkt aus Anregungsfehler und Kristalldicke ist für RÖNTGEN-Strahlen viel zu groß (Anregungsfehler $\sim 0,2 \text{ \AA}^{-1}$), als daß dieser Umweg eine merkbare Intensität hervorrufen könnte. Messungen der asymmetrischen Ladungsverteilung müssen jedenfalls für solche Azimutwinkel vorgenommen werden, für die der Umweganteil an der Intensität möglichst klein ist.

Die Intensität verbotener Reflexe ist bis zur 2. Näherung:

$$I^g = \left(\frac{\tau}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{\tau}{(2\pi)^3} \right)^2 a^2 \left| \sum_h u_h u_{g-h} [A(\chi_g; \varrho_h) + i S(\chi_g; \varrho_h)] \right|^2 ; \quad (9)$$

und für die Kugel mit $|\chi_g| = 0$:

$$I^g = \left(\frac{\tau}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{3}{8} \frac{R}{k} \right)^2 \left\{ \left[\sum_h u_h u_{g-h} A(0; \varrho_h) \right]^2 + \left[\sum_h u_h u_{g-h} S(0; \varrho_h) \right]^2 \right\}. \quad (9')$$

Nach Gl. (9') wurde die Intensität des (222)-Reflexes eines kugelförmigen Germaniumkristalls vom Radius $R = 500 \text{ \AA}$ (Gitterkonstante²¹ $a = 5,6573 \text{ \AA}$

im Azimutintervall $-5^\circ \leq \varphi \leq +5^\circ$ mit der Richtung $[10\bar{1}]$ als Azimutachse ausgerechnet (Abb. 7). Die Wellenlänge ist $\lambda = 0,113 \text{ \AA}$ (das entspricht einer Energie von $1,18 \cdot 10^4 \text{ eV}$). Die FOURIER-Koeffizienten wurden mit dem Ansatz²²

$$U(r) = -Z e^2 \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{i=1}^3 a_i \frac{\exp\{-b_i r/\beta\}}{r}$$

für das Atompotential berechnet. Die Konstanten sind:

$$a_1 = 0,255; \quad a_2 = 0,581; \quad a_3 = 0,164;$$

$$b_1 = 0,246; \quad b_2 = 0,947; \quad b_3 = 0,436;$$

$$\beta = 0,4685/Z^{1/3}.$$

In der Abb. 2 sind die auftretenden Indextripel in ihrer Abhängigkeit vom Azimutwinkel gezeichnet. Solange ein Tripel noch etwa 1% des konstanten Beitrages des Tripels (111) lieferte, wurde es berücksichtigt. Mit Abb. 2 lassen sich den ausgeprägten Maxima leicht die verantwortlichen Umwegtripel zuordnen. Die Rechnung zeigte, daß in der Nähe der Werte φ , für die niedrig indizierte Tripel verschwindenden Anregungsfehler haben, auch nur diese Tripel berücksichtigt zu werden brauchen [und der über das gesamte Azimutintervall konstante Beitrag von (111)]. Bei den höher indizierten Tripeln mußten stets noch die niedrig indizierten Tripel ($1\bar{1}\bar{1}$; (131) und ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) berücksichtigt werden, da die Geraden ihrer Anregungsfehler verhältnismäßig flach verlaufen und für sie die Produkte $u_h u_{g-h}$ groß sind. An Azimutstellen, an denen mehrere Tripel gleichzeitig kleinen Anregungsfehler haben, kann eine sehr geringe Intensität resultieren, wenn in den Summen der Gl. (9') die Beiträge der einzelnen Tripel einander aufheben. In der ersten Summe hängt das vom Vorzeichen des Anregungsfehlers und des Produktes $u_h u_{g-h}$ ab, in der zweiten nur von dem des Produktes der u . In Abb. 2 fallen zwei Azimutbereiche auf, für die es kein Tripel mit sehr kleinem Anregungsfehler gibt. Diese Gebiete zeigen in Abb. 7 nahezu konstante Intensität. Sie röhrt vom Tripel (111) (azimutunabhängig) her. Das erklärt Aufnahmen von EHINGER²³ an Si, das die gleiche Struktur wie Ge hat. Elektronen von der Energie $5,7 \cdot 10^4 \text{ eV}$ fallen streifend auf eine zu (111) fast parallele

¹⁹ M. RENNINGER, Acta Cryst. **8**, 606 [1955].

²⁰ R. BRILL, Acta Cryst. **13**, 275 [1960].

²¹ G. MACK, Z. Phys. **152**, 19 [1958].

²² J. A. IBERS u. J. A. HOERNI, Acta Cryst. **7**, 405 [1954].

²³ H. EHINGER, Naturwiss. **46**, 472 [1959] und priv. Mitteilung.

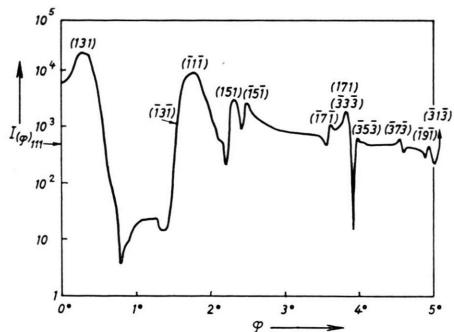


Abb. 7. Die Intensität der „verbotenen“ (222)-Linie eines Ge-Kristalls in der Nähe des [101]-Azimuts. Die Kurve ist spiegel-symmetrisch zur Ordinatenachse $\varphi=0$.

Abb. 8. u. 9. Die Abhängigkeit der Intensität bis zur 2. Näherung von der Kristallgröße nach den Gln. (10) bzw. (11).

Abb. 10 u. 11. Die Abhängigkeit der Intensität des (222)-Reflexes eines Ge-Kristalls von der Kristallgröße für die Azimute $\varphi=0$ und $\varphi=2^{\circ}10,6'$ (vgl. Abb. 7).

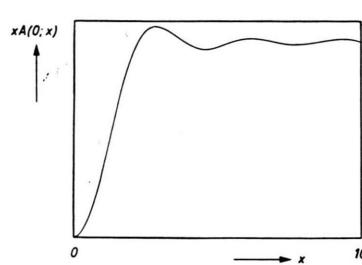


Abb. 8.

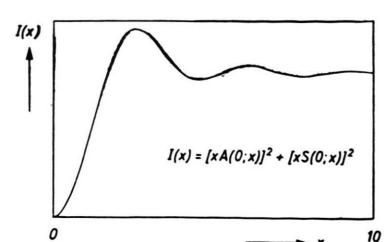


Abb. 9.

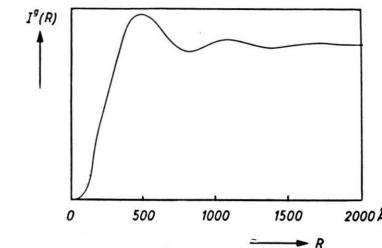


Abb. 10.

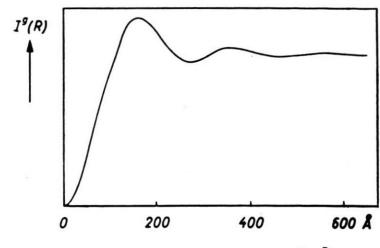


Abb. 11.

Oberfläche²⁴. Im KIKUCHI-Diagramm erscheint die verbotene (222)-Linie mit einer vom Azimut nahezu unabhängigen Intensität, während die ebenfalls verbotene (666)-Linie nur in der Nähe von Kreuzungen mit anderen Linien Intensität aufweist. Für beide Linien liefert der Umweg über (111) den stärksten azimutunabhängigen Intensitätsbeitrag. Es ist aber:

$$u_{(222)-(111)} = u_{(111)} \gg u_{(666)-(111)} = u_{(555)},$$

so daß der Beitrag von (111) für die Linie (222) viel stärker als für die Linie (666) ausfällt. Deshalb erscheint die Linie (222) kontinuierlich bestrahlt.

F. Die Abhängigkeit der Streuintensität bis zur zweiten Näherung von der Kristallgröße

In 1. Näherung ist die Streuintensität dem Quadrat des Kristallvolumens proportional. In (2) steht τ^2 als gemeinsamer Faktor vor dem gesamten Intensitätsausdruck; er wird bei der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt. In der geschweiften Klammer ist der erste Term unabhängig von der Kristallgröße. Im 2. Term enthalten die Normierungskonstante a und das Argument der Funktion A noch einen Parameter von der Dimension einer Länge, der für die

Ausdehnung des Kristalls charakteristisch ist (Radius der Kugel; Dicke der Kristallplatte).

Für die Kugel ist mit $|\mathbf{x}_g| = 0$:

$$\begin{aligned} I^g &= \left(\frac{\tau}{4\pi}\right)^2 \left\{ u_g^2 - \frac{3}{4} \frac{u_g}{k} R \sum_{h \neq 0} u_h u_{g-h} A(0; \varrho_h) \right\} \\ &= \left(\frac{\tau}{4\pi}\right)^2 \left\{ u_g^2 - \frac{3}{4} \frac{u_g}{k} \sum_{h \neq 0} \frac{u_h u_{g-h}}{\varrho_h} x_h A(0; x_h) \right\}; \\ &\quad x_h = R \varrho_h. \quad (10) \end{aligned}$$

Die Abhängigkeit der Intensität von der Kristallgröße wird also für $u_g \neq 0$ durch die Funktion $x A(0; x)$ beschrieben (Abb. 8); da für große x , $A(0; x) \rightarrow -\frac{4}{3} \cdot 1/x$ strebt, nähert sich die durch τ^2 dividierte Intensität mit wachsender Kristallgröße dem konstanten Wert

$$u_g^2 + \frac{u_g}{k} \sum_{h \neq 0} \frac{u_h u_{g-h}}{\varrho_h}.$$

Für den Fall verbotener Reflexe, $u_g = 0$, ist nach (9')

$$\begin{aligned} I^g &= \left(\frac{\tau}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{3}{8k}\right)^2 \left\{ \left[\sum_h \frac{u_h u_{g-h}}{\varrho_h} x_h A(0; x_h) \right]^2 \quad (11) \right. \\ &\quad \left. + \left[\sum_h \frac{u_h u_{g-h}}{\varrho_h} x_h S(0; x_h) \right]^2 \right\}. \end{aligned}$$

Hier ergibt sich die Abhängigkeit von der Kristallgröße aus der Funktion: $[x A(0; x)]^2 + [x S(0; x)]^2$ (Abb. 9). Wieder nähert sich I^g für große x (d. h.

²⁴ Ob die hier benutzte theoretische Beschreibung auf KIKUCHI-Diagramme anwendbar ist, müßte erst gezeigt werden. Der folgende Schluß jedoch ist sicher richtig, da er nur benutzt,

daß die Streuamplitude in eine Richtung \mathbf{k}_f dem FOURIER-Koeffizienten u_f proportional ist.

große R) einem endlichen Wert

$$[x S(0; x) \rightarrow 1/x \rightarrow 0].$$

Für kleine Werte von R müssen in (10) und (11) mehrere Funktionen von der Form der Abb. 8 bzw. 9 überlagert werden. Nach Gl. (11) wurde die Abhängigkeit der Intensität des (222)-Reflexes von der Kristallgröße für einen Ge-Kristall berechnet. Die Elektronenenergie ist mit $4,5 \cdot 10^4$ eV angenommen; das entspricht einer Wellenlänge von $\lambda = 0,056$ Å. In Abb. 10 ist $\varphi = 0$ ([101]-Richtung); das ist nach der Abb. 7 eine Stelle hoher Intensität, da die Anregungsfehler der Tripel (131) und (111) nahezu Null sind. Für Abb. 11 wurde eine Azimutstelle gewählt, in deren Nähe kein Tripel verschwin-

denden Anregungsfehler hat, wo also der Hauptbeitrag vom azimutunabhängigen Tripel (111) herröhrt. In der Abb. 10 wird der konstante Wert bei $R \approx 2000$ Å, in Abb. 11 schon bei $R \approx 700$ Å erreicht. Dem Verfasser sind keine experimentellen Arbeiten bekannt, mit denen diese Ergebnisse verglichen werden könnten.

Herrn Prof. Dr. K. MOLIÈRE, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, möchte ich für seine Unterstützung danken; ebenso den Herren Dr. H. NIEHRS, Dr. E. H. WAGNER und Dr. K. KAMBE für wertvolle Ratschläge. Besonderer Dank gebührt Herrn H.-J. KRAUSS, der alle numerischen Rechnungen durchführte und die Abbildungen zeichnete. Der Max-Planck-Gesellschaft habe ich für die Gewährung eines Stipendiums zu danken.

Das Problem der Irreversibilität im Rahmen eines verallgemeinerten Entropiebegriffs

VON FOLKER ENGELMANN, MARC FEIX, ETTORE MINARDI und JOACHIM OXENIUS

Groupe de Recherche de l'Association EURATOM-CEA, Fontenay-aux-Roses (Seine), France

(Z. Naturforschg. 16 a, 1223—1232 [1961]; eingegangen am 27. Juli 1961)

In view of the fact that physical measurements represent transmission of information, a general definition based on the measure of "lack of knowledge" in information theory can be introduced for different entropies each of them corresponding to one particular kind of measurement. By means of this entropy concept the problem of the consistency of microscopic reversibility and macroscopic irreversibility is studied. Under certain conditions it can be shown that the reversible microscopic equation of motion leads to the result that all entropies corresponding to "reduced" quantities, i.e. to quantities which do not determine the microscopic state of the system completely, can never decrease. However, it is to be noted that this behaviour is symmetric in time, in the classical as well as in the quantum mechanical case. Irreversibility is so related on the one hand to incomplete description of a system, but on the other also to the fact that theoretical statements can be verified by experiments in the future only. The validity of the results obtained within the framework of ensemble theory for a single physical system is discussed. As applications of the general ideas a system of free particles and the BOLTZMANN gas are treated.

Ein Grundproblem der statistischen Mechanik ist die Aufklärung der Konsistenz der mikroskopischen, reversiblen Beschreibung eines abgeschlossenen Systems von vielen Freiheitsgraden mit der makroskopisch beobachteten Tendenz eines solchen Systems, irreversibel einem Gleichgewichtszustand zuzustreben. Auf den ersten Blick scheint hier ein innerer Widerspruch vorzuliegen, handelt es sich doch darum, einen ausgezeichneten Sinn für den Zeitablauf aus einer Theorie abzuleiten, die hinsichtlich des Zeitsinns völlig symmetrisch ist. Ausgehend von einer Analyse des Entropiebegriffs sollen im folgenden einige Gedanken zur Lösung dieses Problems beigetragen werden.

I. Informationstheoretische Einführung eines verallgemeinerten Entropiebegriffs als Unkenntnis eines Beobachters

Am Anfang der folgenden Überlegungen steht die Tatsache, daß jede physikalische Messung eine mehr oder minder genaue Information über den Zustand des untersuchten Systems liefert. Es liegen somit genau die Umstände vor, die von der Informationstheorie untersucht werden. Ist im allgemeinen Fall die Wahrscheinlichkeit P_s für das Auftreten eines möglichen Wertes a_s einer physikalischen Größe A des Systems gegeben, so liefert die Informationstheorie als Maß der Unkenntnis des Beobachters