

The results of the determinations are listed in Table 1, together with the values for the solubilities in sea water at the various temperatures, as given by KÖNIG<sup>2</sup>. Contrary to the results obtained for helium, neon and argon, the results for krypton and xenon frequently appear to exceed the solubilities at the respective temperature. There appears to be a definite indication for super saturation, which occasionally

reaches a value 50% above that of the solubility. Four additional measurements of xenon and krypton were carried out, in water that was artificially equilibrated with air at a fixed temperature. These four samples do not show any indication of such a super saturation beyond the limits of error. Possible reasons for deviations from solubility values have been discussed in the paper by KÖNIG et al.<sup>1</sup>.

Series	Location	Sample No.	Depth m	Temp. °C	10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> STP/1000 g sea water			
					Kr		Xe	
					measured in seawater	equilibrium content	measured in seawater	equilibrium content
II	30°31,2' N 120°55,21' W	1	194	8,78	—	—	10	9,03
		3	1090	3,63	90	74,9	12	10,3
		6	2186	1,88	—	—	13	10,9
		5	3493	1,60	99	78,5	15	11,0
III	27°22'—27°27' N 150°08'—150°37' W	5	10	25,05	50	47,7	8	6,03
		4	2065	2,02	89	77,6	16	10,8
		1	3125	1,52	84	78,7	16	11,0
		6	4274	1,48	86	78,7	11	11,0
II	Samples artificially equilibrated in wash bottles at the Scripps Pier	7	5	13,62	68	60,5	9	8,04
		8	—	0	80	81,5	11	11,7
		—	—	16,1	—	—	8	7,57
		—	—	25,1	54	47,7	6	6,02

Tab. 1. Krypton and Xenon Content actually measured and equilibrium values calculated from the solubility in seawater. The equilibrium values are according to KÖNIG (1963), assuming  $1.14 \cdot 10^{-6}$  parts of Kr and  $8.6 \cdot 10^{-8}$  parts of Xe in air<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> H. KÖNIG, Z. Naturforsch. **18a**, 363 [1963].

<sup>3</sup> E. GLÜCKAUF and G. P. KITT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **234**, 557 [1956].

## Kann man die „atomare Auflösung“ im Elektronenmikroskop nur mit dem Dunkelfeld erreichen?

Von W. D. RIECKE

Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem  
(Z. Naturforsch. **19a**, 1228—1230 [1964]; eingegangen am 29. Juli 1964)

In letzter Zeit ist eine Reihe von Arbeiten und Vorschlägen veröffentlicht worden, die sich damit befassen, das heute praktisch durch den Öffnungsfehler der magnetischen Elektronenobjektive begrenzte Punktauflösungsvermögen des Elektronenmikroskops merklich zu steigern. Diese jetzt praktisch erreichte Auflösungsgrenze liegt zwischen 3 und 4 Å. Gelänge es, das Auflösungsvermögen nochmals um einen Faktor 2 bis 3 zu verbessern, so könnte man die Abbildung einzelner

Atome als Bildpunkte von der Größe des geometrisch-wellenoptischen Fehlerscheibchens erwarten. Zur Abbildung des Einzelatoms ist aber das Erreichen des notwendigen Auflösungsvermögens allein nicht hinreichend, sondern die getrennt abzubildenden Atome müssen im Bild auch den notwendigen Kontrast erzeugen. Es scheint daher zweckmäßig, die bereits erreichten und die vorgeschlagenen Verbesserungen der Elektronenobjektive unter diesem Gesichtspunkt zu betrachten.

Die Bemühungen zur Verbesserung der Objektive laufen auf folgenden drei Wegen:

1. Verminderung des Öffnungsfehlers durch kräftiges Erhöhen der Amperewindungszahl des Objektivs und Anordnen des Präparates im Maximum der Achsenfeldstärke (RUSKA<sup>1</sup> und RIECKE<sup>2</sup>). Die bereits früher für diese Präparatlage vorausberechnete Verminderung des Öffnungsfehlers um etwa eine Größenordnung im Vergleich zu den bisher allein üblichen Magnetobjektiven (GLASER<sup>3</sup>) wurde auch im Experiment gefunden.

2. W. D. RIECKE, Proc. 5. Intern. Congr. for Electron Microscopy 1962, Academic Press, New York, Vol. I, Aufsatz KK-5.

3. W. GLASER, Z. Phys. **117**, 285 [1941].



**2.** Verwenden eines hohlkegelförmig gestalteten abbildenden Elektronenbündels und Anordnen einer auf der Objektivlinsenachse liegenden aufladbaren Elektrode, durch die ein radiales, den Öffnungsfehler kompensierendes elektrisches Feld erzeugt wird (WILSKA<sup>4</sup>). Näheres über Experimente mit dieser bereits früher (SCHERZER<sup>5</sup>) vorgeschlagenen Anordnung ist bis jetzt nicht bekannt geworden.

**3.** Anbringen einer Zonenblende in der Austrittspupille eines konventionellen Magnetobjektivs, wobei die Radien der strahldurchlässigen und strahlundurchlässigen Zonenfelder so gewählt werden, daß aus der durch den Öffnungsfehler deformierten Elektronenwellenfläche diejenigen Teile ausgebündelt werden, deren Phasenlage von der idealen, auf den Bildpunkt konvergierenden Kugelwelle zu stark abweicht (HOPPE<sup>6</sup>). Obwohl MÖLLENSTEDT<sup>7</sup> schon vor längerer Zeit zeigen konnte, daß sich solche Zonenplatten mit den Methoden der elektronenoptischen Mikrominiaturisierung herstellen lassen, liegen auch hier über Versuche zur Auflösungsverbesserung keine Veröffentlichungen vor.

Es sei in diesem Zusammenhang noch erwähnt, daß sich eine Anordnung sowohl nach dem vorgeschlagenen Weg 2 als auch nach dem vorgeschlagenen Weg 3 mit einer nach Weg 1 gebauten „optimalen“ Magnetlinse kombinieren läßt und die Verbindung zweier solcher Maßnahmen eine noch weitergehende Verbesserung des Auflösungsvermögens erhoffen läßt, als es das Verfolgen jedes der Wege allein erwarten ließe.

Die Berechnungen des mit Weg 1 und 3 zu erwarten den Auflösungsvermögens (über Weg 2 liegen entsprechende Berechnungen nicht vor) gehen nun von der Annahme isolierter strahlender Gegenstandspunkte aus, die in einer sonst strahlundurchlässigen „schwarzen“ Gegenstandsebene liegen und deren Abmessungen wesentlich kleiner als das Auflösungsvermögen des Mikroskops sind. Die zugehörigen Bildpunkte haben dann etwa AIRYSche Intensitätsverteilung. Als Auflösung der Anordnung nach Weg 1 wurde diejenige durch den Abbildungsmaßstab dividierte Entfernung der Maxima zweier solcher AIRY-Verteilungen betrachtet, bei der die zwischen beiden liegende Minimalintensität 75% des Intensitätsmaximums an den Gipfeln der AIRY-Verteilungen beträgt<sup>5, 8</sup>. Je nach den der Rechnung zugrundegelegten Annahmen über die Strahlungscharakteristik der Gegenstandspunkte und die genaue Lage der Beobachtungsebene (GAUSSsche Bildebene, Ebene des Kreises kleinsten Verwirrung) ergeben sich für das Auflösungsvermögen etwas verschiedene Zahlenwerte. Die Auflösung  $\delta$  einer Linse mit Zonenplatte (Weg 3) wurde aus der Elektronenwellenlänge  $\lambda$  und der gegenstandsseitigen Apertur  $\vartheta$  nach der ABBE-HELMHOLTZschen Formel  $\delta = 0,6 \lambda / \vartheta$  ermittelt<sup>6</sup>. Auch hier er-

geben sich – von der Zahl und von den Durchmessern der Zonen der speziell gewählten Zonenblendenform abhängend – etwas verschiedene Zahlenwerte. In beiden Fällen erhält man bei einer Strahlspannung  $U = 100$  kV ein Auflösungsvermögen  $\delta$  zwischen 1,7 und 1,2 Å.

Wenn man die abzubildenden Atome als leuchtende Punkte, nämlich Zentren abgestreuter Strahlung auffaßt, so entsprechen die obigen Berechnungen des Auflösungsvermögens dem Arbeiten im Dunkelfeld. Heutzutage arbeiten aber die Elektronenmikroskope fast ausschließlich im Hellfeld. Unter diesen Umständen ist, wie SCHERZER<sup>5</sup> und NIEHRS<sup>9</sup> berechnet haben, bei der Abbildung einzeln liegender Atome niedriger bis mittlerer Ordnungszahl mit einer Objektivlinse nach 1 ein gegen den kontinuierlichen Untergrund gemessener Kontrast von nur etwa 10% bis 20% zu erwarten, so daß die oben mit Hilfe der AIRY-Verteilung definierte Auflösungsgrenze ihren Sinn verliert. Hierbei bewirken die vom Öffnungsfehler hervorgerufenen Phaseneffekte das Auftreten des Kontrastes, während die Streuabsorption keine wesentliche Rolle spielt. LENZ<sup>10</sup> hat darauf hingewiesen, daß aus diesem Grunde beim Verwenden einer den Öffnungsfehler kompensierenden Zonenplatte eine noch weitere Verminderung des Kontrastes zu erwarten ist. (Mit einem abbildungsfehlerfreien Objektiv könnte man ein Atom im Hellfeld sogar nur mit dem sehr kleinen Streuabsorptionskontrast abbilden, der jedenfalls unter der Erkennbarkeitsschwelle liegt.)

Die Abbildung einzelner Atome oder Atomgruppen scheint daher nur dann mit einiger Aussicht auf einen Erfolg unternommen werden zu können, wenn man sich derjenigen Arbeitsweise bedient, für die die Berechnungen des Auflösungsvermögens angestellt wurden, nämlich der Dunkelfeldabbildung. Nun hat aber bereits BOERSCH<sup>11</sup> darauf hingewiesen, daß wegen der relativ geringen Lichtstärke der (bisher üblichen) Dunkelfeld-Abbildungsmethode sehr lange Belichtungszeiten und andere experimentelle Schwierigkeiten zu erwarten sind. Im letzten Teil dieser Notiz soll daher eine neue Anordnung für die Herstellung einer lichtstarken Dunkelfeldabbildung vorgeschlagen werden.

Die Intensität der von den Atomen gestreuten Elektronenstrahlen nimmt bekanntlich mit wachsendem Streuwinkel  $\vartheta$  sehr rasch, nämlich etwa proportional  $1/\vartheta^4$  ab. Durch die Austrittsblende (Aperturblende) des Objektivs treten daher Strahlen größerer Stromdichte nur an denjenigen Stellen hindurch, die dem dort vom Objektiv mit ungestreuten Strahlen erzeugten Bild der Eintrittsblende (Kondensorblende) eng benachbart sind und natürlich auf die freie Öffnung der Austrittsblende fallen. Das Dunkelfeldbild wird also dann besonders lichtstark, wenn das Bild der Eintrittsblende

<sup>4</sup> A. P. WILSKA, Norelco Reporter **8**, 115 [1961].

<sup>5</sup> O. SCHERZER, J. Appl. Phys. **20**, 20 [1949].

<sup>6</sup> W. HOPPE, Optik **20**, 599 [1963].

<sup>7</sup> G. MÖLLENSTEDT, Vortrag 5. Intern. Congr. for Electron Microscopy, Philadelphia 1962, Separatdruck.

<sup>8</sup> W. GLASER, Grundlagen der Elektronenoptik, Springer-Verlag Wien 1952, S. 627 ff.

<sup>9</sup> H. NIEHRS, Proc. 5. Intern. Congr. for Electron Microscopy 1962, Academic Press, New York, Vol. I., Aufsatz AA-2, und private Mitteilung.

<sup>10</sup> F. LENZ, Z. Phys. **172**, 498 [1963].

<sup>11</sup> H. BOERSCH, Z. Naturforsch. **2a**, 615 [1947].

die freie Öffnung der Austrittsblende gerade berührt. Mit den bisher üblichen runden Blenden kann man daher die Dunkelfeldbilder besonders hell machen, wenn das Bild der Eintrittsblende die freie Öffnung der Austrittsblende gerade berührt. Dieser Fall ist in Abb. 1 a schematisch dargestellt, wobei die in der Austrittsblende ebene herrschende mehr oder weniger große Stromdichte durch entsprechend enge Punktierung und die strahlendurchlässigen Felder der Austrittsblende durch Schraffieren gekennzeichnet sind. Aber auch unter diesen Umständen kann nur ein relativ kleiner Bruchteil der gestreuten Strahlen die Austrittsblende passieren und zur Abbildung beitragen. Wesentlich hellere Dunkelfeldbilder sind dann zu erwarten, wenn das Bild der Eintrittsblende die Austrittsblende nicht nur in einem Punkt berührt, wie in Abb. 1 a, sondern längs ihrer gesamten Begrenzungen, wofür Abb. 1 b und 1 c zwei Beispiele darstellen. Hierbei werden die freien Öffnungen der Eintrittsblende genau auf strahlendurchlässige Felder der Austrittsblende abgebildet und strahlendurchlässige Felder der Eintrittsblende auf freie Öffnungen der Austrittsblende. Die Blenden sind zueinander komplementär.

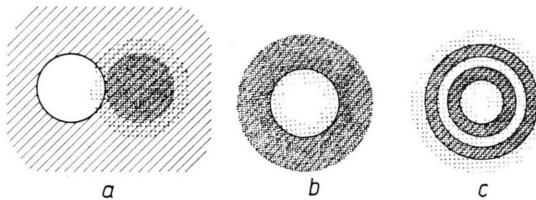


Abb. 1. Schematische Darstellung der bei der Dunkelfeldabbildung vorliegenden Intensitätsverteilung in der Austrittsblende ebene (Aperturblendenebene) für  
a) die bisher übliche Arbeitsweise,  
b) ein komplementäres Blendenpaar nach Abb. 2,  
c) ein komplementäres Blendenpaar nach Abb. 3.

Beispiele für solche komplementären Blendenpaare sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt. Bei vorgegebener Austrittsblende hängt natürlich die Größe der Eintritts-

blende vom Abbildungsmaßstab bei ihrer Abbildung in die Austrittsblendenebene ab. Zur deutlicheren Darstellung der Komplementarität sind die Eintrittsblenden

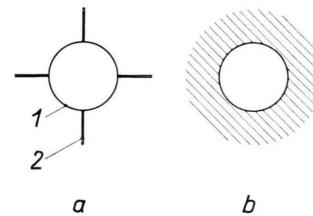


Abb. 2. Komplementäres Blendenpaar aus Kreisblenden.  
a) Eintrittsblende; das freitragende Blendenfeld 1 wird von dünnen Stegen 2 getragen. b) Austrittsblende.

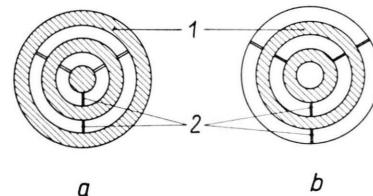


Abb. 3. Komplementäres Blendenpaar aus Zonenblenden. Die freitragenden Blendenfelder 1 werden von dünnen Stegen 2 getragen. a) Eintrittsblende, b) Austrittsblende.

in den Abb. 2 und 3 um diesen Abbildungsmaßstab stärker vergrößert dargestellt als die Austrittsblenden. Die Zonendurchmesser des komplementären Zonenblendenpaars nach Abb. 3 kann man natürlich so wählen, wie sie von HOPPE<sup>6</sup> zum Korrigieren des Öffnungsfehlers angegeben worden sind, so daß sich gleichzeitig noch eine Verbesserung des Auflösungsvermögens erzielen ließe. Der Verfasser hält es für wahrscheinlich, daß sich die von der Zonenblende nach HOPPE theoretisch zu erwartende Verbesserung des Auflösungsvermögens erst bei Verwendung einer komplementären Eintrittsblende in der Praxis verwirklichen läßt.

Eine ausführliche Darstellung der hier skizzierten Gedanken soll an anderer Stelle erscheinen.

## Die Energieabhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeiten für die Zustände $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ der Edelgasionen Argon, Krypton und Xenon

Von F. J. COMES und H. G. SÄLZER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn  
(Z. Naturforsch. 19 a, 1230—1232 [1964]; eingeg. am 4. August 1964)

Die Messungen der Photoionisation von Gasen<sup>1</sup> wurde weiter forgesetzt und auf die Messung der kinetischen Energie der bei der Ionisation gebildeten Elek-

<sup>1</sup> F. J. COMES u. W. LESSMANN, Z. Naturforsch. 16 a, 1038 u. 1396 [1961]; 17 a, 704 [1962]; 19 a, 65 u. 507 [1964]. — F. J. COMES u. A. ELZER, Z. Naturforsch. 19 a, 721 [1964].

tronen ausgedehnt. Bei der Photoionisation



entstehen Ionen ( $A^+$ ) und Photoelektronen ( $e^-$ ). Die letzteren besitzen fast die gesamte Überschußenergie ( $h\nu - I$ ;  $I$  = Ionisierungsenergie von  $A$ ). Während die Messung der Ionen nur Auskunft darüber gibt, daß ein Ionisationsakt stattgefunden hat und wie groß sein Wirkungsquerschnitt ist, hat die Messung der Photoelektronen einen größeren Informationsgehalt. Wird bei der Ionisation das Ion angeregt, so läßt sich aus der Ionisierungskurve der Anregungsquerschnitt ohne zusätzliche Annahme über den Ionengrundzustand nicht bestimmen. Durch die Messung der Intensität und Energie der entstandenen Elektronen kann eine solche Bestimmung durchgeführt werden.