

Beugung im Inhomogenen Primärstrahlwellenfeld.

III. Amplituden- und Phasenbestimmung bei unperiodischen Objekten

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. März 1968 und wiedereingereicht am 29. Juli 1968)

The principles established for periodic objects in parts I and II are extended to non-periodic objects. The basis for the extension lies in the possibility of introducing a virtual lattice, which can be treated as in parts I and II when working with a primary wave field that has zero amplitude outside a given spatial region. Thus it becomes possible to form an image without the use of a lens in a manner similar to holography but based on different principles. A reference wave (as used in holography) is not required. The new principle can be applied in a number of variations, some of which are discussed.

Einleitung

Im Teil I (Hoppe, 1969) (im folgenden als (I) bezeichnet) wurde gezeigt, dass man bei Kristallgittern Phasen messen kann, wenn man in geeigneter Weise über das Primärstrahlwellenfeld verfügt. Bei einem im Kristallgitter wiederholten Objekt sind Informationen im Prinzip nur an den reziproken Gitterpunkten erforderlich. Bei den üblichen Beugungsexperimenten mit 'unendlich' ausgedehntem Kristall und 'unendlich' ausgedehntem Primärstrahlwellenfeld (nicht im Sinne der dynamischen Theorie) ist diese Information (Strukturfaktoren) tatsächlich auch nur auf die reziproken Gitterpunkte beschränkt, wobei allerdings die Phasen verloren gehen. Mit einem geeigneten Primärstrahlwellenfeld lässt sich aber redundante Information erzeugen, welche sich auch dann zur Phasenberechnung verwenden lässt, wenn ein Teil der Gesamtinformation durch die Phasenuempfindlichkeit der Strahlendetektoren verlorengeht.

Im Teil II (Hoppe & Strube, 1969) (im folgenden als (II) bezeichnet) wurde die Phasenbestimmung bei Formung des Primärstrahlwellenfeldes nach Zackenfunktion an (Kreis, Spalt) im lichtoptischen Modellversuch untersucht. Wählt man als Spezialfall ein mit konstanter Dichte belegtes Rechteck von der Grösse der (zweidimensionalen) Elementarzelle, so wird – gleiche Orientierung von Gitter und Rechteck vorausgesetzt – ein unperiodischer Bereich des Gitters von genau der Grösse der Elementarzelle beleuchtet. Da die Primärintensität ausserhalb dieses Bereiches gleich 0 ist, trägt nur diese eine Elementarzelle zur Streuung bei. Es ist daher gleichgültig, ob man die aussenliegenden Stellen des Gitters weglässt, oder aber durch irgendeine andere Struktur, die gar nicht gitterartig geordnet sein muss, ersetzt denkt. Das bedeutet aber, dass man in diesem Spezialfall die Methode nicht nur für periodische Objekte, sondern auch für aperiodische Objekte verwenden kann. Denn ein beliebiger nach

einem Parallelogramm geformter Ausschnitt aus einem aperiodischen Objekt kann immer in Analogie zu einer einzelnen Elementarzelle eines Kreuzgitters gesehen werden. Dass sich diese 'Elementarzelle' nicht wiederholt, ist aus den obengenannten Gründen unwesentlich. Man hat sogar den Vorteil, die 'Gitterkonstanten' ganz beliebig wählen zu können.

Damit ist die Grundlage gegeben für ein neues linsenloses Abbildungsverfahren für aperiodische Objekte, das – ähnlich wie die Holographie – das gesamte Bild aus einem Beugungsdiagramm zurückzugewinnen erlaubt. Das neue Verfahren ist aber nichtsdestoweniger grundsätzlich von der Holographie verschieden.

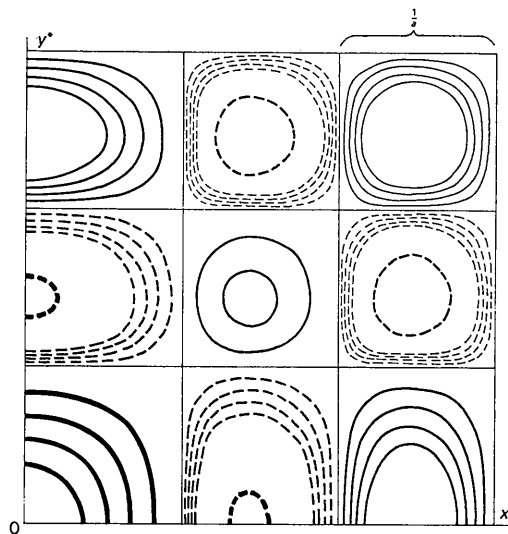


Fig. 1. Fouriertransformierte einer quadratischen Primärwellenfeldzacke als Schichtliniendiagramm. Schichtlinienabstände: dick ausgezogen: 0,2, mittel: 0,02, dünn: 0,002. Negative Bereiche strichliert. Man beachte die ähnliche Form der Nebenmaxima, bewirkt durch den langsamen Abfall von $1/x^*$ (bzw. $1/y^*$) für grosse x^* (bzw. y^*).

In der Holographie wird die Phaseninformation durch Interferenz des Beugungsbildes mit einer Referenzwelle erzeugt. Nach dem neuen Prinzip ist eine Referenzwelle nicht erforderlich. Es ist vielmehr hier wieder die redundante Information, welche durch Kenntnis der Struktur des Primärwellenfeldes dem aperiodischen Objekt aufgeprägt wird. Diese zusätzliche Information besteht hier darin, dass das Objekt in bekannter Form endlich begrenzt ist. Die Auswertverfahren, die zur Entschlüsselung dieser Beugungsbilder führen, sind allerdings komplizierter als in der Holographie. Sie können aber ohne Schwierigkeiten (mit den photometrierten Daten der Beugungsaufnahme) in elektronischen Rechenmaschinen durchgeführt werden. Wie weit dazu – analog wie in der Holographie – ein lichtoptisches ‘Analogierechenggerät’ eingesetzt werden kann, lässt sich allerdings z.Z. noch nicht überblicken.

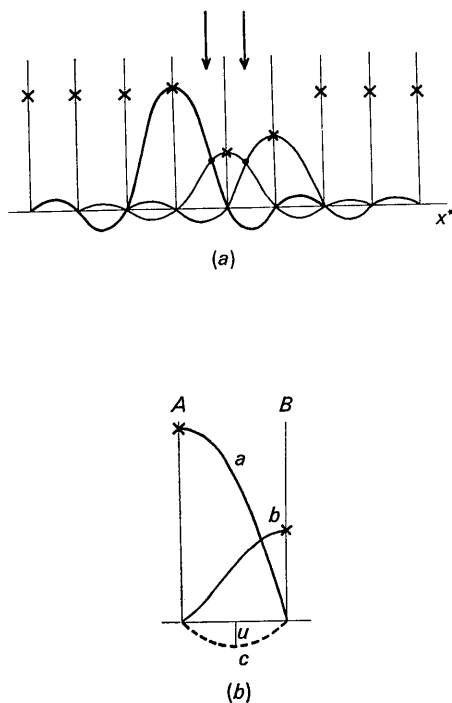


Fig. 2. (a) Überlagerung der Zackenfouiertransformierten eines unperiodischen Objekts. An den mit Kreuz bezeichneten Stellen: ungestörte Fouriertransformierte des virtuellen reziproken Gitters. An den mit Pfeilen bezeichneten Stellen: Überlagerung der Beiträge benachbarter Gitterpunkte mit gleicher Amplitude. (b) Bestimmung der Störung durch höhere Ordnungen durch Messung des Verlaufes der Überlagerungsfunktion zwischen zwei ‘reziproken Gitterpunkten’ A und B. a: Nullmaximum von A; b: Nullmaximum von B; c: Summenkurve aller Störungen. Man beachte, dass im ganzen Bereich A–B die Phasen von a und b exakt, die Phase von c in guter Näherung (wegen der Ähnlichkeit der Nebenmaxima), konstant sind. Im Idealfall lassen sich die Phasen φ_b (in bezug auf a), sowie die Amplitude u und die Phase φ_c (in bezug auf a) separieren; in vielen Fällen sind zwar u und φ_c nicht getrennt separierbar, wohl aber ihr gemeinsamer Einfluss auf φ_b in erster Näherung bestimmbar.

Man kann zeigen, dass auch im Falle aperiodischer Objekte verschiedene Variationen des Verfahrens möglich sind, welche verschiedene Aspekte für Experiment oder Auswertung ergeben. Einige dieser Varianten sollen in den nächsten Abschnitten diskutiert werden.

Zackenfunktionen†

Die Formel für die Fouriertransformierte eines Rechteckes mit F_0 auf 1 normiert lautet:

$$\varphi_{x^*, y^*} = \frac{\sin a\pi x^* \sin b\pi y^*}{a\pi x^* b\pi y^*}. \quad (1)$$

Wenn keine besonderen Bedingungen vorliegen, so wird es aus Auflösungsgründen in der Beugungsaufnahme naheliegen, eine quadratische Zacke ($a=b$) zu verwenden. Fig. 1 zeigt die Fouriertransformierte einer quadratischen Zacke als Schichtliniendiagramm. Man beachte, dass die reziproken Gitterpunkte, welche einem aus der Zacke aufgebauten quadratischen Gitter entsprechen würden, auf Nullstellen der Fouriertransformierten liegen. Die Fouriertransformierte der Zacke besitzt ferner Knotenlinien durch diese reziproken Gitterpunkte $x^* = \text{const.}$ und $y^* = \text{const.}$, mit Ausnahme der Geraden $x^* = 0$ und $y^* = 0$. Diese Eigenschaft der Zackentransformierten ist für die Auswertung von grosser Wichtigkeit. Führt man nämlich die Phasenbestimmung im reziproken Bild an den die reziproken Gitterpunkte verbindenden Geraden $x^* = \text{const.}$ und $y^* = \text{const.}$ durch, so wird der Auswertegang sehr vereinfacht. Wie wir bereits in (II) ausgeführt haben, ist es ein Nachteil eines scharf begrenzten Primärstrahlwellenfeldes, dass die dazugehörige Fouriertransformierte unendlich ausgedehnt ist, so dass sich im Prinzip Beiträge aller Reflexe an den zur Interferenzmessung ausgesuchten Stellen des reziproken Raumes ergeben. U.a. zur Reduzierung dieser Überlagerungen hatten wir bei den lichtoptischen Analogieversuchen in (II) mit Spalten gearbeitet. Im unperiodischen Fall erfolgt nun eine ähnliche Reduktion an Überlagerungen: Bei Beschränkung auf die genannten Gittergeraden ist nur ein Zusammenwirken von Reflexen möglich, die entlang der ausgemessenen Gittergeraden liegen.

Fig. 2(a) zeigt schematisch den Verlauf der überlagerten Fourier-Transformierten einer ‘Zacke’ Z entlang einer Gittermessgeraden. An den mit einem Kreuz bezeichneten Stellen können die für die Interferenzauswertung wichtigen ungestörten Amplituden des virtuellen reziproken Gitters gemessen werden. Die Pfeile kennzeichnen Orte entlang der Messgeraden, an denen die Ordinaten der beiden ‘interferierenden’ Z gerade gleich gross sind [vgl. auch Fig. 5 in (II)]. Je nach der vorliegenden Phase schwankt an dieser Stelle die Überlagerungskurve zwischen 0 und dem doppelten Wert dieser Ordinaten.

† Zackenfunktionen sollen als Funktionen definiert sein, welche innerhalb eines (ein- oder mehrdimensionalen) Bereichs konstant, ausserhalb dieses Bereichs Null sind.

Die Störungen durch die Nebenmaxima von Z kompensieren sich teilweise, da immer positive und negative Maxima aufeinanderfallen. Sie lassen sich nach Fig. 2(b) abschätzen und berücksichtigen. Die Kurven a und b zeigen den Verlauf des Nullmaximums der beiden beteiligten Z . Die Kurve c soll eine Überlagerung sämtlicher Nebenmaxima darstellen. Da alle Nebenmaxima in guter Näherung ungefähr gleiche Gestalt besitzen, ist auch die Form der Kurve c bekannt. Würden a und b ohne Störung interferieren, so könnte man für alle möglichen Kurven a und b (Parameter z.B. das Verhältnis des Gewichts der zugehörigen reziproken Gitterpunkte) und für alle möglichen Phasen die genaue Gestalt der Überlagerungskurve berechnen können. Durch Einfluss von c wird nun diese Überlagerungskurve in bestimmter Weise deformiert. Da die Form von c bekannt ist, lässt sich aus dieser Deformation auf die Maximalordinate u der Kurve c schließen. Diese Korrektur wird insbesondere in der Nähe schwacher reziproker Gitterpunkte wichtig sein. Im übrigen lässt sich aus überlagerten Nebenmaxima starker reziproker Gitterpunkte der Phasenzusammenhang an Stellen ermitteln, an welchen sehr schwache Gitterpunkte die Messung benachbarter Phasendifferenzen erschweren [siehe auch Fig. 5 aus (II)].

Zur experimentellen Auswertung dieser Beugungsaufnahmen ist offenbar ein automatisches Photometer erforderlich, welches das Beugungsbild in Abständen der reziproken Gitterkonstanten parallel abtastet, wobei diese Abtastung in zwei zueinander senkrechten Orientierungen zu erfolgen hat. Es wird also im Prinzip nicht die gesamte Information zur Phasennormierung verwendet, welche auf dem Beugungsdiagramm registriert ist. Die übrige Information steht aber zur Verfügung, wenn an irgendeiner Stelle Unklarheiten auftreten. Für die Auswertung sollte, wie schon erwähnt eine elektronische Rechenmaschine verwendet werden. Es ist vorteilhaft, wenn man die Phasenauswertung nach Gewinn des ersten ungefähren Phasensatzes verfeinert, indem man die Störungen zurückberechnet und die Phasenberechnungen wiederholt. Man könnte auch daran denken, in ähnlicher Weise den Einfluss weiterer Störquellen, wie z.B. inkohärente Streuung, rechnerisch zu berücksichtigen. Durch eine zweidimensionale Fouriersynthese kann man schliesslich das Endbild gewinnen.

Zusätzliche Informationen

Es ist von grundsätzlicher Bedeutung, dass eine einzige Aufnahme bereits alle Informationen enthält, die zur Rekonstruktion des Bildes erforderlich ist. Trotzdem wird man sich fragen, ob auch beim unperiodischen Objekt die Phasenbestimmung erleichtert werden kann, wenn man verschiedene Aufnahmen in geeigneter Weise kombiniert. In (II) wurde z.B. gezeigt, wie sehr eine Aufnahmeserie mit verschobenem Gitter eine Phasennormierung vereinfacht. Auch bei Vorliegen von starker inkohärenter Streuung – wie sie bei elektronen-

mikroskopischen Abbildungen wohl unvermeidlich ist – könnten Zusatzinformationen recht wertvoll sein.

Nun lässt sich die Methode des Verschiebens des Gitters natürlich nicht auf den unperiodischen Fall übertragen. Doch gibt es hier eine dazu sehr analoge Methode, deren theoretische Grundlage im folgenden diskutiert wird. Denkt man sich eine mit dem Primärstrahlwellenfeld $\varrho'_{x,y}$ beleuchtete Gitterfunktion $\varrho_{x,y}$ in x -Richtung um die Strecke x_0 gegen $\varrho'_{x,y}$ verschoben, so berechnet sich die Strukturamplitude F_{x^*,y^*,x_0} zu:

$$F_{x^*,y^*,x_0} \sim \int \varrho'_{x,y} \cdot \varrho_{x+x_0,y} \times \exp[-2\pi i(x^*x + y^*y)] dx dy. \quad (2)$$

Einige interessante Folgerungen ergeben sich für den

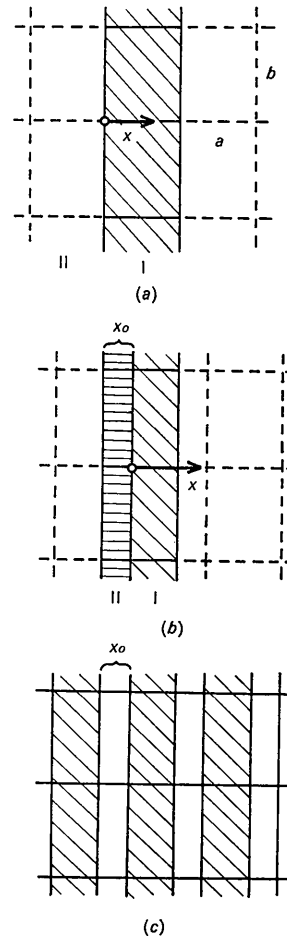


Fig. 3. Verschiebung eines ebenen Gitters (mit den Gitterkonstanten a, b) senkrecht zu einem Spalt in x -Richtung [Fig. 3(a)] um die Strecke x_0 [Fig. 3(b)]. Bezogen auf das Spaltkoordinatensystem bleiben die Ortskoordinaten im Bereich I [Fig. 3(b)] nach der Verschiebung gleich, die x -Koordinaten der Atome im Bereich II [Fig. 3(b)] ändern sich um $-a$ [gegenüber der Fig. 3(a)]. Das bedeutet, dass sich an allen Stellen im reziproken Raum (ausser an den reziproken Gitterpunkten) die Amplituden ändern. Enthält der Bereich II keine Atome [Fig. 3(c)], so bleiben aber alle Amplituden trotz Verschiebung um x unverändert.

Fall, dass für q'_{xy} eine Zackenfunktion eingesetzt wird. Fig. 3 zeigt die Beziehungen für den Spezialfall eines Spaltes mit der Breite der Gitterkonstante a . Fig. 3(a) zeigt Spalt und Gitter unverschoben. Der schraffiert gezeichnete Teil des Gitters – eine sich entlang y erstreckende Reihe von ganzen Gitterzellen – trägt zur Streuung bei.

In elementarer Weise folgt:

$$F_{x^*, y^*} = \sum_j f_j \exp 2\pi i(x^* x_j + y^* y_j) \text{ für } y^* = k \quad (3)$$

$$F_{x^*, y^*} = 0 \quad \text{für } y^* \neq k$$

Fig. 3(b) zeigt das Gitter um die Strecke x_0 gegen den Spalt verschoben. Von der in Fig. 3(a) schraffiert gezeichneten Elementarzellenreihe I trägt nur der in Fig. 3(b) schräg schraffiert gezeichnete Anteil in gleicher Weise wie bisher zur Streuung bei. Dafür ist der waagrecht schraffierte Anteil der Gitterzellenreihe II nun beleuchtet. Dieser Gitterbereich enthält zwar die gleichen Atome wie der in Fig. 3(b) ausgeblendete Gitterbereich von I, ihre Lagen sind jedoch verschieden. Die Koordinaten x, y sind in diesem Bereich durch die Koordinaten $x-a, y$ zu ersetzen. Die Strukturamplitude für $y^* = k$ lautet daher, wenn man die Summationen über I und II gesondert durchführt:

$$F_{x^*, y^*} = \sum_j^{\text{I}} f_j \exp 2\pi i(x^* x_j + y^* y_j) + \sum_j^{\text{II}} f_j \exp 2\pi i(-x^*) \exp 2\pi i(x^* x_j + y^* y_j). \quad (4)$$

Beschränkt man sich in der weiteren Diskussion nur auf die Punkte der Gittergeraden $y^* = k$, für welche gilt:

$$x^* = h + \varepsilon, \quad 0 < \varepsilon < 1 \quad (5)$$

so folgt schliesslich:

$$F_{h+\varepsilon, k} = \sum_j^{\text{I}} f_j \exp 2\pi i \varepsilon x_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j) + \sum_j^{\text{II}} f_j \exp 2\pi i(-\varepsilon) \exp 2\pi i \varepsilon x_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j). \quad (6)$$

(6) lässt nun eine sehr anschauliche Deutung zu: Die Punkte $h+\varepsilon, k$ kennzeichnen ein reziprokes Gitter, welches in h -Richtung um ε verschoben ist. Der Strukturfaktor in diesen reziproken Gitterpunkten ist gleich dem Strukturfaktor einer Elementarzelle, wobei allerdings die in II enthaltenen Atome mit einer Phasenverschiebung $-2\pi\varepsilon$ (ähnlich wie bei anomaler Streuung) zu summieren sind. Die Phasenverschiebung wird um so grösser, je mehr sich ε dem Wert $\frac{1}{2}$ nähert. Für $\varepsilon = \frac{1}{2}$ wirken die Atome in II mit Gegenphase. Ist z.B. $F_{h+\varepsilon, k}$ für eine Verschiebung $x_0 = 0$ für ein bestimmtes h, k sehr gross – wirken also an dieser Stelle die Atome ungefähr gleichphasig zusammen – so ist $F_{h+1/2, k}$ sehr klein, wenn $x_0 = a \frac{1}{2}$ ist. Setzt man nämlich voraus, dass die Elementarzelle ungefähr gleichmässig mit streuenden Atomen besetzt ist, so enthalten I und II etwa gleich viel Atome, die sich wegen der Gegenphasigkeit der Atome in II in ihrer Streuung kompensieren.

Zu interessanten Ergebnissen führt (6), wenn man eine stark inhomogene Verteilung der streuenden Materie in der Elementarzelle annimmt. Einen Extremfall zeigt Fig. 3(c). Sie stellt das gleiche Gitter wie in Fig. 3(a) und 3(b) dar, doch ist angenommen, dass streuende Materie nur in den schraffierten Bereichen der Fig. 3(c) enthalten sein soll. Diese spezielle Struktur des Gitters bewirkt, dass die zweite Summe in (6) = 0 ist. Das bedeutet aber, dass eine Verschiebung des Gitters im Bereich zwischen 0 und x_0 [vergl. Fig. 3(b)] den Absolutbetrag der Streuamplitude F nicht ändert. Erst nach überschreiten von x_0 treten Intensitätsschwankungen auf.

(6) kann man als Grundlage für eine Phasenbestimmung durch 'Verschiebung' für unperiodische Objekte verwenden. Denkt man sich nämlich Gitter und Spalt unverschoben, erzeugt aber in dem Bereich II der Fig. 3(b) eine Phasenverschiebung von $2\pi\varepsilon$ durch ein eingeschobenes phasenschiebendes Plättchen, so werden an den Stellen $h+\varepsilon, k$ die gleichen Streuamplituden auftreten, als ob Gitter gegen Spalt um die Strecke x_0 verschoben wäre. An den anderen Stellen des reziproken Raumes wird sich allerdings die Fouriertransformierte von der Fouriertransformierten eines verschobenen Gitters unterscheiden. Bewegt man nun das phasenschiebende Plättchen von der linken Seite des Spaltes gegen die rechte Seite zu, so wird in einer Serie von Aufnahmen die Streufunktion an den Stellen $h+\varepsilon$ in gleicher Weise schwanken, wie bei einer Gitterverschiebung. Man kann aus ihren Minimas in analoger Weise wie in II Phasen ablesen. Natürlich lässt sich auch durch eine Fourieranalyse dieser Verschiebungsfunktion der Einfluss von Oberwellen studieren bzw. eliminieren.

Diese Methode der Phasenmessung lässt sich auch im unperiodischen Fall anwenden, da die Relativstellung von Objekt und beleuchtendem Primärstrahlwellenfeld nicht verändert wird. Entsprechende Phasenschiebungen lassen sich mit dünnen Folien erreichen, wie Arbeiten zur Übertragung des Zernickeschen Phasenkontrastprinzips auf die Elektronenmikroskopie gezeigt haben (Kanaja & Kawakatsu, 1958; Faget, Fagot & Fert, 1960; Faget, Fagot, Ferré & Fert, 1962).

Mehrfachüberlagerungen

Für alle bisher diskutierten Phasenmessungsmethoden war charakteristisch, dass – zumindest in erster Näherung – Zweifachüberlagerungen ausgewertet wurden. Die entsprechenden Interferenzgesetze waren demgemäss sehr einfach. Man kann nun die Untersuchungen auch so führen, dass die Phaseninformationen schon in erster Näherung über Mehrfachüberlagerungen gewonnen werden müssen.

Wählt man Primärstrahlwellenfelder, welche zwar im reziproken Raum begrenzt, aber im unperiodischen Objekt unbegrenzt sind, so kann man unsere Verfahren grundsätzlich nicht anwenden. Denn bei einem 'unendlichen' unperiodischen Objekt müssen die Faltungen

an allen Stellen des reziproken Raumes durchgeführt werden, da man ja nicht die Information auf diskrete reziproke 'Gitterpunkte' reduzieren kann. Begrenzt man aber den beleuchteten Bereich – bei beliebiger Strukturierung des Primärstrahlwellenfeldes in diesem Bereich – so kann man die Vielfachüberlagerungen auf die reziproken Gitterpunkte beschränken, welche dem reziproken Gitter des beleuchteten Bereiches entsprechen. Diese Überlagerungen werden dann abzählbar. Allerdings ist dann eine zusätzliche Aufnahme erforderlich, in welcher dieser Bereich – wie bisher – mit konstanter Primärstrahlintensität beleuchtet wird: diese Aufnahme liefert dann – in den reziproken Gitterpunkten des virtuellen Gitters – die für diese Überlagerungen erforderlichen ungestörten Amplituden. Ein einfacher Fall entsteht z.B., wenn man zwei Aufnahmen kombiniert, von denen das Primärstrahlwellenfeld der einen nach einer Zackenfunktion geformt ist (vgl. Fig. 4(a), strichliert), während es in der anderen in seiner Intensität nach einer Gaussfunktion bei vernachlässigbarer Amplitude am Rand der Zacke abfällt (vgl. Fig. 4(a), ausgezogen). Der Gaussverteilung im direkten Raum entsprechen sich überlagernde Gaussverteilungen im reziproken Raum (Fig. 4(b), ausgezogen). Der monotone Abfall der Gaussfunktionen gegen Null verringert den störenden Einfluss von entfernten Reflexen; andererseits überdecken aber die relativ breiten Gaussfunktionen auch benachbarte 'reziproke Gitterpunkte' des virtuellen reziproken Gitters, so dass von Beginn an die Auswertung auf Mehrfachüberlagerungen (in guter Näherung Dreifachüberlagerungen) zu begründen ist. Für diese Auswertung ist die Kenntnis der Amplituden der Strukturfaktoren $|F_h|$ erforderlich, welche aus dem Beugungsexperiment mit der scharfen Zacke (Fig. 4(a), strichliert, Fouriertransformierte, Fig. 4(b), strichliert) leicht bestimmt werden können.

Fig. 5 zeigt ein Beispiel, nach welchem eine Aufnahme mit einer 'grossen Zacke' Z_2 mit Aufnahmen einer 'kleinen Zacke' Z_1 kombiniert wird, welche gegen diese grosse Zacke verschoben ist. Wenn die kleinere Zacke die halbe Breite der grossen Zacke hat, so liegen besonders übersichtliche Verhältnisse vor.

Die Beugungsaufnahme der Zacke Z_2 liefert in den reziproken Gitterpunkten des zugehörigen virtuellen reziproken Gitters die Absolutwerte $|F_{h,k}|$ [Kreuze in Fig. 5(b)]. Eine Aufnahme mit der im Bereich der grossen Zacke Z_2 ausgeblendeten Zacke Z_1 liefert ein Beugungsdiagramm, das sich durch Faltung der Strukturfaktoren $F_{h,k}$ mit der transformierten T_2 der Zackenfunktion Z_2 beschreiben lässt. Beschränkt man sich zunächst auf die Nullmaxima (die in Fig. 5(b) sowohl für die transformierte von Z_2 (strichliert) und Z_1 (ausgezogen) eingetragen sind), so ergibt sich nach Fig. 5(b) jeder neue Strukturfaktor $F'_{h,k}$ durch phasenabhängige Summation von Beiträgen von drei benachbarten $F_{h,k}$ [in Fig. 5(b) für ein Tripel gezeigt].

Die Auswertung beruht damit – ähnlich wie die Auswertung nach Fig. 4(b) – auf der Diskussion von Drei-

fachüberlagerungen. Wesentlich ist nun, dass sich die Phasen der Beiträge bei Verschiebung von Z_1 in ganz ähnlicher Weise gesetzmässig ändern wie bei Verschiebung einer Zacke in einem Gitter (vgl. II). Denn die Verschiebung von Z_1 um x_0 lässt in der zugehörigen transformierten T_1 die Amplituden unverändert, ändert aber ihre Phasen um $2\pi i h x_0$. Bei Vorliegen von Aufnahmeserien mit verschobenen Zacken Z_1 lässt sich daher die Auswertung ähnlich wie in II gezeigt wurde und ähnlich wie bei Aufnahmeserien mit verschobenen phasenschiebendem Plättchen organisieren, wobei allerdings bereits in erster Näherung die Komplikationen einer Auswertung mit Dreifachüberlagerungen beachtet werden muss.

Auf Details der Auswertung soll hier nicht eingegangen werden: Die verschiedenen Möglichkeiten sollten vor allem kennzeichnen, dass man auch beim unperiodischen Fall sehr viele Möglichkeiten hat, durch Variation des Primärstrahlwellenfeldes auf den Gang der Phasenbestimmung Einfluss auszuüben.

Es gibt übrigens noch eine zweite Möglichkeit, Aufnahmen, in welchen ein Primärstrahlwellenfeld inner-

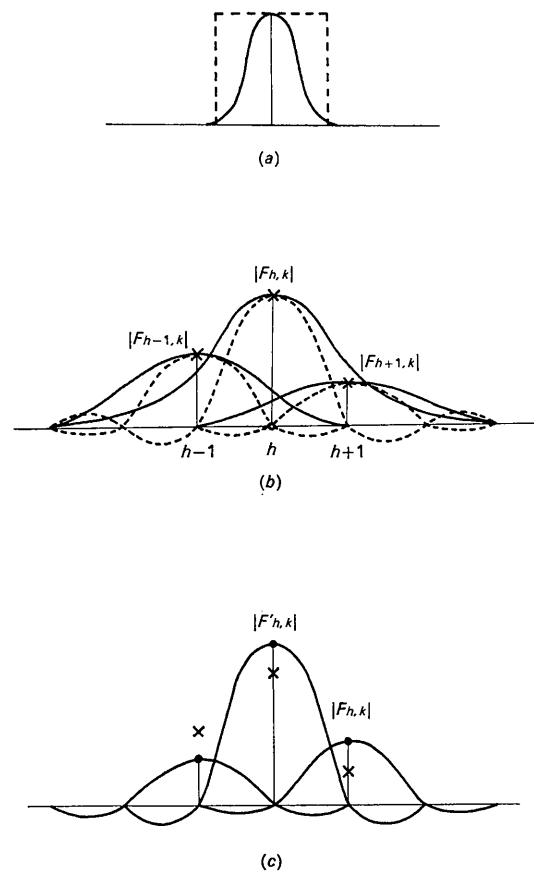


Fig. 4. Kombination von Aufnahmen mit verschiedenem Primärstrahlwellenfeld [(a), (b)] modifizierte Strukturen (c). (a) Begrenzte Zacke (strichliert): Gaussverteilung bei vernachlässigbarer Amplitude am Rand der Zacke. (b) Zugehörige Amplituden im reziproken Raum (ausgezogen). (c) Auswertung der Gaussverteilung als 'Zacke'.

halb eines definierten abgeschlossenen Bereichs in beliebiger Form variiert wird, zu diskutieren. Denkt man sich nämlich das $q_{x,y}$ des Objekts mit dem Primärstrahlwellenfeld $q'_{x,y}$ multipliziert – ohne zunächst durch Faltung zu separieren – kann man das Produkt $q \cdot q'$ als ein Objekt auffassen, in welchem das Streuvermögen in verschiedenen Objektbereichen willkürlich in Amplitude (und evtl. Phase) verändert wurde. Man kann nun dieses so veränderte Objekt als das eigentliche mikroskopische Objekt ansehen. Denkt man sich jetzt nun eine Zackenfunktion mit der Dichte 1 über dieses (begrenzte) Objekt der 'Struktur' qq' gelegt [vgl. auch Fig. 4(a)], so kann man nun offenbar mit Zackentransformierten [vgl. Fig. 4(c)] die Struktur qq' bestimmen. Diese Struktur ist natürlich gegenüber dem Objekt q verfälscht. Man kann sie aber durch Division mit dem – bekannten – Primärwellenfeld q' in die ursprüngliche Objektstruktur zurückverwandeln. Man beachte, dass die Strukturfaktoren $|F_{h,k}|$ von q [in Fig. 4(b) und (c)] durch Kreuze ausgezeichnet] bei dieser Auswertung nicht erforderlich sind. Die Rechnung geht von den Strukturfaktoren $F'_{h,k}$ [Fig. 4(c)] des mit der Primärstrahlamplitude modulierten virtuellen Gitters $q \cdot q'$ aus. Die $F_{h,k}$ können aber natürlich nach Abschluss der Analyse aus der Struktur berechnet werden. Mit dieser Betrachtungsweise wird auch verständlich, dass an die Schärfe der Zacken keine grossen Anforderungen gestellt werden müssen. Beleuchtet man mit unscharf begrenzten Zacken – wie es wegen der endlichen Auflösung der optischen Systeme immer der Fall sein wird – so erhält man einfach ein Bild, welches an den Rändern abfällt.

Verallgemeinerte Rastermikroskopie

Verschiebt man ein nach einer Zackenfunktion geformtes Primärstrahlwellenfeld in einem entsprechenden Raster (mit der Grösse dieses Wellenfeldes als unge-

* $q'_{x,y}$ muss natürlich ausserhalb gegebener Grenzen wieder Null sein.

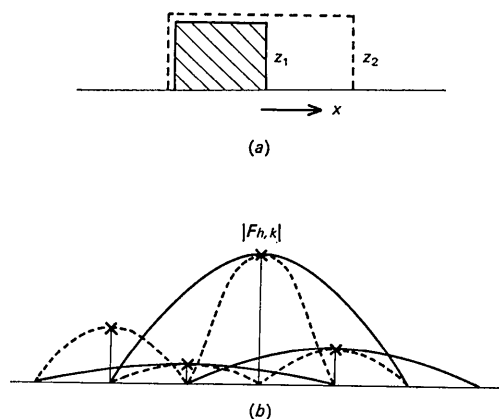


Fig. 5. Phasenbestimmung mit Aufnahmeserien der Bewegung einer 'kleinen Zacke' Z_1 in einer 'grossen' Zacke Z_2 .

fähres Rastergitter) über ein Objekt, nimmt für jede Rasterzelle ein Beugungsdiagramm auf, so kann man offenbar aus den entsprechenden Bildern das Gesamtbild des Objektes zusammensetzen. Ist die beleuchtete Zelle genügend klein, so werden sehr einfache Beugungsbilder entstehen. Im Extremfall einer 'unendlich' kleinen Zacke tritt schliesslich nur mehr das nullte Beugungsmaximum auf. Dieser Fall entspricht der klassischen Rastermikroskopie.

Mit dieser Variante der Rastermikroskopie lassen sich ohne weiteres atomare Auflösungen erzielen. Denn es kommt nicht mehr auf die Grösse des 'Rasterpunktes' an. Die Auswertung wird allerdings komplizierter. Hingegen sollte die Lichtstärke keine besonderen Probleme aufwerfen; eine kohärente Beleuchtung (wie sie unser Verfahren erfordert) lässt sich um so leichter verwirklichen, je kleiner der beleuchtete Objektbereich ist.

Dreidimensionale Abbildung von Objekten

Ein elektronenmikroskopisches Bild entspricht – genügende Tiefenschärfe vorausgesetzt – in Näherung der Projektion des Objektes entlang der optischen Achse. Das gilt auch im Fall einer sehr dünnen Kristalllamelle.

Nun entspricht der Projektion in einem Gitter ein Schnitt durch den reziproken Raum dieses Gitters. Wie wir in anderen Untersuchungen gezeigt haben (Hoppe, 1969; Hoppe & Strube, 1969) ist es möglich, aus solchen dreidimensionalen Schnitten das dreidimensionale Bild des Gitters zu rekonstruieren. Dieses Verfahren ist im Prinzip völlig analog der dreidimensionalen Strukturanalyse, mit dem Unterschied, dass wegen der Geometrie des Elektronenmikroskops die Sammlung dreidimensionaler Daten nach durch den Ursprung gehenden reziproken Gitterebenen organisiert werden muss.

Man kann sich fragen, ob die Methode der dreidimensionalen Kristallelektronenbeugung auf unperiodische Objekte übertragen werden kann. Im Prinzip erscheint das durchaus möglich, wenn man das unperiodische Objekt neigt und entsprechende Beugungsaufnahmen herstellt.* Freilich tritt hier eine zusätzliche Schwierigkeit gegenüber der Kristallbeugung auf. Beim Gitter ist das Objekt und seine Ausdehnung durch die Elementarzelle eindeutig gegeben. Schwenkt man die Kristalllamelle oder – was auf das gleiche hinausgeht – stellt man einen anders orientierten Mikrotomschnitt durch einen Kristall her, so wird die Phasenbestimmung damit auf einen anderen Ursprung bezogen sein. Über gemeinsame Gittergeraden lassen sich jedoch die Ursprünge der verschiedenen Schnitte auf einen gemeinsamen Ursprung reduzieren. Beim unperiodischen Objekt bedeutet aber eine Verschiebung des Ursprungs gleichzeitig eine Änderung des Bildes. Das Problem lässt sich nur lösen, wenn die Ursprungsverschiebung bei der Kippung – die hier als einziges Verfahren in Frage kommt – so klein ist, dass sich die entsprechen-

* de Rosier & Klug (1968).

den Objektbereiche zum grössten Teil überdecken. Dann kann man nämlich entweder mathematisch die zugehörigen Bilder reproduzieren, oder – was vielleicht einfacher ist – verschiedene leicht verschobene Beugungsaufnahmen in den beiden Orientierungen herstellen. Von diesen beiden Aufnahmeserien kann man die paarweise zugehörigen Aufnahmen – die sich durch gleiche Streuintensitäten in Richtung der Schnittgeraden auszeichnen – herausuchen. Es leuchtet ein, dass normale elektronenmikroskopische Kontrollaufnahmen sehr nützlich sind, um die wenigstens teilweise Überdeckung der vom Primärstrahlwellenfeld beleuchteten Objektbereiche zu kontrollieren.

Beim unperiodischen Objekt stellt sich erneut die schon in (I) diskutierte Frage, ob nicht die direkte Aufnahme mit einem – allerdings zunächst noch hypothetischen – Höchstauflösungsmikroskop der Zusammensetzung des Bildes aus den Beugungsdaten vorzuziehen wäre. Die dort schon diskutierten Argumente – vereinfachte und unempfindliche experimentelle Anordnung wegen Verzicht auf die Zusammenführung der Streustrahlen zum Bild, Möglichkeit der Eliminierung von Störungen durch inkohärente Streuung – bezogen sich im wesentlichen auf die zweidimensionale Abbildung. Aber ähnlich wie in der Röntgenkristallanalyse wird auch bei der Untersuchung komplizierter unperiodischer Objekte eine echte dreidimensionale Untersuchung der Strukturen nach den in diesem Abschnitt beschriebenen Methoden nicht zu umgehen sein, da sonst Übereinanderprojektionen die Deutung unmöglich machen. Dreidimensionale Elektronenmikroskopie ist

† Man darf die 'dreidimensionale' Elektronenmikroskopie nicht mit der Stereomikroskopie verwechseln, welche nur zwei Ansichten aus verschiedenen Richtungen liefert.

nur rechnerisch durch Zusammensetzung aus den Beugungsdaten möglich. Hier haben aber die in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren einen grundsätzlichen Vorteil gegenüber der direkten Abbildung in einem Höchstauflösungsmikroskop: Sie liefern unmittelbar die Beugungsdaten, während die von Hoppe (1969) oder de Rosier & Klug (1968) diskutierten elektronenmikroskopischen Verfahren die Daten sekundär über Fourierzerlegung von mikroskopischen Aufnahmen gewinnen. Es leuchtet ein, dass dieser Umweg, welcher alle Fehler des Bildzusammensetz-Prozesses mitwirken lässt, unzweckmässig ist. Es mag paradox erscheinen, dass ein mittelbares Abbildungsverfahren einem unmittelbaren Verfahren überlegen sein soll. Aber man darf nicht vergessen, dass sich die Elektronenmikroskopie im Übergang zur Elektronenstrukturanalyse befindet; das einfache Prinzip der zweidimensionalen optischen Abbildung ist nicht mehr ausreichend.

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

Literatur

- HOPPE, W. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 495.
 HOPPE, W. & STRUBE, G. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 502.
 KANAHA, K. & KAWAKATSU, H. (1958). *IV Intern. Congress for Electron Microscopy*, Vol. I, p. 308, Berlin.
 FAGET, J., FAGOT, M. & FERT, C. (1960). *Proc. Europ. Reg. Conf. Electron Microscopy*, Vol. I, p. 18, Delft.
 FAGET, J., FAGOT, M., FERRÉ, J. & FERT, C. (1962). *V Intern. Congress for Electron Microscopy*, Vol. I A-7. New York: Academic Press.
 ROSIER, D. J. DE & KLUG, A. (1968). *Nature, Lond.* **217**, 130.

Acta Cryst. (1969). **A25**, 514

Anomalies in Neutron Diffraction Intensities of KH_2PO_4 near the Phase Transition Point

BY C. SCHENK AND B. WECKERMANN

Division of Experimental Neutron Physics, EURATOM, Joint Research Centre, Ispra, Italy

(Received 5 August 1968 and in revised form 7 October 1968)

KH_2PO_4 single crystals show high extinction for Bragg reflexions, as these crystals are nearly perfect. The extinction is, however, reversibly lowered near the phase transition point. The effect was found to be due to an elevated spread in lattice distances.

When a single crystal of KH_2PO_4 is cooled down steadily, the intensities of Bragg reflexions show an excursion as the sample passes the ferroelectric phase transition. [A review article on this material is given by Jona & Shirane (1962).] This effect had already been observed for X-rays by de Quervain (1944). The same

effect can also be observed in BaTiO_3 (Känzig, 1951) or at the phase transition of V_3Si single crystals at 21°K, which become superconducting at lower temperatures (Batterman, 1968).

The neutron scattering experiments described in this paper were undertaken to clarify the origin of this effect.