

### Concluding remarks

Real space modified tangent formula convolutions utilizing the Cooley & Tukey fast Fourier algorithm are fast and convenient. A single cycle of phase extension from 3 to 2 Å produces definite improvements in the 3 Å electron density map. Further work in this and other applications is in progress.

We are indebted to Dr J. C. Kendrew and Dr H. Watson of the M.R.C., Cambridge, England for the myoglobin data. We thank Mr N. Brenner for use of his fast Fourier transform algorithm, Mr R. Bornholdt for programming the graphics display of the results, and Dr T. Stockham for his stimulating seminar on convolution calculations. We also thank Professor Levinthal of Columbia University, Biology Department, for providing a National Institutes of Health grant. One of us (MZ) acknowledges support from a National Research Council (AFOSR) Postdoctoral Fellowship.

### References

BRENNER, N. (1968). M.I.T. Lincoln Laboratories. Private communication.

- COOLEY, J. W. & TUKEY, J. W. (1965). *Mathematics of Computation*. **19**, No. 90, p. 297.
- COULTER, C. L. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S 190.
- HOPPE, W. & GASSMANN, J. (1964). *Berichte der Bunsengesellschaft*, **68**, 808.
- HOPPE, W. & GASSMANN, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 97.
- HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1969). *Some Automatic Procedures for the Solution of Crystal Structures with Direct Methods and Phase Correction*. Notes from Ottawa Summer School on Crystallographic Computing.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635.
- KARLE, J., HAUPTMAN, H. & CHRIST, C. L. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 757.
- KARTHA, G. (1969). Private communication.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1966). *The Determination of Crystal Structures. The Crystalline State*. Vol. III, p. 103. London: Bell.
- SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.
- SINGLETON, R. C. (1967). *I. E. E. Transactions on Audio and Electro-Acoustics* **AU-15**.
- STOCKHAM, T. G. (1966). *Proc. Spring Joint Computer Conference*, p. 229.
- WEINZIERL, J. E., EISENBERG, D. & DICKERSON, R. E. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 380.
- ZWICK, M. (1968). Ph. D. Thesis, M. I. T.

*Acta Cryst.* (1971). **A27**, 11

## Entschmierung von fehlerbehafteten Röntgen-Kleinwinkel-Streukurven

VON GREGOR DAMASCHUN, JÜRGEN J. MÜLLER UND HANS-VOLKER PÜRSCHEL

*Forschungszentrum für Molekularbiologie und Medizin der DAW zu Berlin, Physikochemisches Zentrum, 1115 Berlin-Buch, Deutsche Demokratische Republik*

(Eingegangen am 9. September 1969 und wiedereingereicht am 15. Januar 1970)

The experimentally determined small-angle X-ray scattering curve is approximated by a Fourier series. For smoothing the scattering curve a limit for the correlation range of the difference of the electron density from the average is presupposed. The smoothing, the correction of the slit width error by deconvolution and the differentiation for the correction of slit height error are carried out with the Fourier coefficients. The smeared scattering curve is reconstructed by Fourier synthesis. The method makes it possible to correct scattering curves with random and no-random errors working with digital computers in on-line or off-line technique.

### Einführung

Bei Strukturuntersuchungen mit Hilfe der isotropen Röntgen-Kleinwinkelstreuung (RKWS) werden aus Intensitätsgründen meist Diffraktometer mit Schlitzgeometrie (Kratky, 1967) benutzt. Hierbei tritt eine, als Verschmierung (Kratky, Porod & Skala, 1960) bezeichnete, apparativ bedingte Verzerrung der Streukurven auf. Sie muss im allgemeinen vor der weiteren Auswertung der Streukurven rechnerisch eliminiert werden. Die experimentellen Methoden zur Registrierung der RKWS sind in den letzten Jahren wesentlich verbessert worden. Es ist möglich, RKWS-Diagramme mit auto-

matisch gesteuerten Diffraktometern mit einem Fehler, der kleiner als 1 % ist, zu registrieren. Diese Messgenauigkeit darf durch die notwendige Entschmierung nicht in Frage gestellt werden. Daher sind in den letzten Jahren verschiedene Methoden dafür diskutiert und erprobt worden.

Übersichten über die verschiedenen analytisch-numerischen Methoden, die als Entschmierung bezeichnet werden, geben Hossfeld (1968), Lake (1967), Fjedorov (1968), Fjedorov, Andrejeva, Volkova & Voronin (1968) und Taylor & Schmidt (1967). Es sind strenge mathematische Lösungen für die die Verschmierung beschreibende Integralgleichung von Mazur & Wims

(1966), Stokes (1948) und Fjedorov (1968) angegeben worden. Die verschiedenen numerischen Methoden reagieren aber sehr unterschiedlich und meist sehr empfindlich auf die Messfehler der Streukurven. Bei genauen Messungen der RKWS werden die Diagramme an endlich vielen Messpunkten punktweise registriert. Hauptsächliche Fehlerquellen sind statistische Fehler durch das Quantenrauschen der Strahlung, systematische Fehler an einzelnen Messpunkten und die endliche Zahl der Messpunkte, insbesondere der Abbruch der Streukurve bei einem bestimmten Streuwinkel (s. Hossfeld & Maier, 1967). Zur Verringerung der ersten beiden Fehler erfolgt in den meisten Laboratorien eine nicht willkürfreie Glättung der Streukurven vor der Entschmierung. Der Einfluss des dritten Fehlers kann durch eine Extrapolation der Streukurve über den Messbereich hinaus verringert werden. Bei der numerischen Glättung oder bei der Glättung 'per Hand' werden die Messpunkte durch eine analytische oder 'glatte' Funktion verbunden. Bei der Vielzahl der möglichen Streukurven ist die Wahl eines bestimmten mathematischen Funktionstyps zur Glättung willkürlich. Dem off-line oder on-line Betrieb von RKWS-Diffraktometern mit Rechenautomaten ist ein derartiger Eingriff von Hand hinderlich.

Von der Fouriertransformierten, dem Spektrum der Streufunktion, ist dagegen schon vor der Messung bekannt, dass sie oberhalb einer Grenzfrequenz, die die Dimension einer Länge hat, identisch verschwindet. Diese Grenzfrequenz der Streukurve, die vor der Messung abgeschätzt werden kann, ist entweder durch den Durchmesser der Kohärenzbereiche des Diffraktometers gegeben oder ist durch die Korrelationsreichweite der Nahordnung in der Probe bestimmt. Im folgenden wird ein Verfahren beschrieben, das es gestattet, fehlerbehaftete Streukurven direkt zu entschmieren. Die Streukurve wird vor der Entschmierung einer numerischen Frequenzfilterung unterzogen, durch die das Signal-Rausch-Verhältnis vergrößert wird. Glättung, Längen- und Breitenentschmierung erfolgen in einem einheitlichen Rechenverfahren, wobei vorhandene physikalische Vorkenntnisse über die streuende Probe und über die Apparatur zur Glättung der Streukurve optimal ausgenutzt werden.

### Theorie

Die registrierte Streukurve  $S(m)$  lässt sich durch die Integralgleichung

$$S(m) = G_1(m) \times \left[ G_2(m) * \int_{-\infty}^{+\infty} P(t) I(\sqrt{m^2 + t^2}) dt \right] + N(m) \quad (1)$$

darstellen.

$m$  Koordinate senkrecht zur Spaltrichtung,  
 $m = br\lambda$ ,

$$b = \frac{h}{2\pi} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} [\text{\AA}^{-1}], \quad 2\theta \text{ Streuwinkel;}$$

$t$  Koordinate in Spaltrichtung;  
 $r$  Abstand Präparat-Registrierebene;  
 $G_1(m)$  Stufenfunktion, die den Abbruch der Messungen bei endlichem  $m_{\max}$  in der Registrierebene beschreibt,

$$G_1(m) = \begin{cases} 1 & \text{für } |m| \leq m_{\max} \\ 0 & \text{für } |m| > m_{\max} \end{cases}$$

$G_2(m)$  Faltungsintegral über Primärstrahlquerprofil und Empfängerspaltbreite;

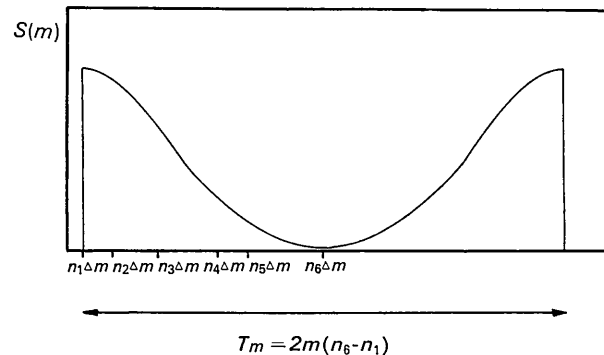


Fig. 1. Darstellung der periodischen Fortsetzung der Streukurve  $S(m)$  und der Lage der im Text erwähnten Intervalle.

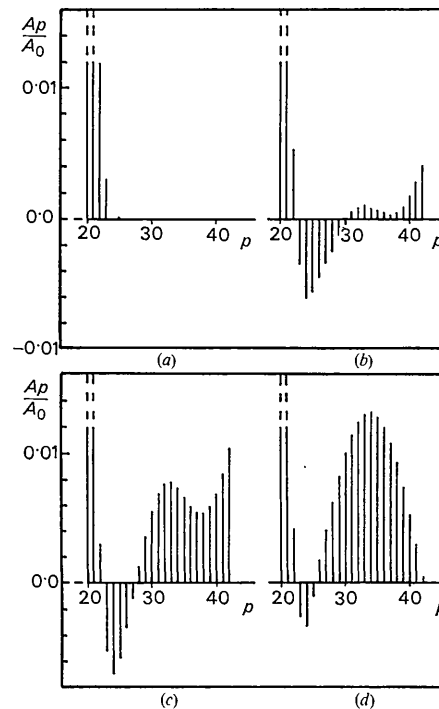


Fig. 2. Relativer Verlauf der durch Fourierentwicklung von Hohlkugelstreukurven, ( $R=100 \text{ \AA}$ ;  $k=0,6$ ), erhaltenen Koeffizienten  $A_p$  im Intervall  $20 \leq p \leq 42$ : (a) Für die theoretische verschmierte Hohlkugelstreukurve; (b) für die mit  $\sigma=0,033$  fehlerbehaftete verschmierte Hohlkugelstreukurve; (c) für die mit  $\sigma=0,066$  fehlerbehaftete verschmierte Hohlkugelstreukurve; (d) für die bei  $m=2,25$  mit einem Maximum versehene verschmierte Hohlkugelstreukurve,

- $P(t)$  Faltungsintegral von Intensitätsverteilung im Primärstrahl längsprofil und Zählrohrspalttempfindlichkeitsverteilung;  
 $I(m)$  Entschmierte Streufunktion;  
 $N(m)$  Stochastische Funktion, die die bei endlicher Messzeit stets vorhandenen Abweichungen von  $S(m)$  vom Mittelwert  $\langle S(m) \rangle_{T \rightarrow \infty}$  beschreibt.

Die strenge Auflösung von Gleichung (1) nach der theoretischen Streufunktion  $I(m)$  ist durch den Term  $N(m)$  nicht möglich.

$G_1(m)$  ist dann vernachlässigbar, wenn die Streukurve bis zu Werten  $m$  gemessen oder fortgesetzt wird, bei denen die Grösse der Streufunktion klein gegenüber den Messfehlern wird. Gleichung (1) vereinfacht sich zu

$$S(m) = G_2(m) * \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \cdot I(\sqrt{m^2 + t^2}) dt + N(m). \quad (2)$$

Die Fouriertransformierte von Gleichung (2) lautet

$$s(x) = g_2(x) \cdot \mathcal{F} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \cdot I(\sqrt{m^2 + t^2}) dt \right\} + n(x), \quad (3)$$

$s(x)$ ,  $g_2(x)$ ,  $n(x)$  sind die Fouriertransformierten von  $S(m)$ ,  $G_2(m)$ ,  $N(m)$ . Die Faltung der Streukurve mit der Funktion  $G_2(m)$ , d.h. die Breitenverschmierung, geht im Fourierraum in eine Multiplikation über. Indem Gleichung (3) durch  $g_2(x)$  dividiert wird und an-

schließend eine Rücktransformation erfolgt, wird dieser Verschmierungseffekt korrigiert (Stokes, 1948).

$$\mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{s(x)}{g_2(x)} \right\} = \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \cdot I(\sqrt{m^2 + t^2}) dt + \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{n(x)}{g_2(x)} \right\}. \quad (4)$$

Der Term  $\mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{n(x)}{g_2(x)} \right\}$  stört bei der Auflösung von Gleichung (4) nach der unverschmierten Intensität  $I(m)$ .

Durch eine vor der Messung mögliche Abschätzung  $X \geq L$  der Korrelationsreichweite  $L$  der Überschuss-elektronendichte in der Probe lässt sich für die verschmierte und unverschmierte Streukurve eine obere Grenzfrequenz  $X$  angeben. (Damaschun, Müller & Pürschel, 1968a; Damaschun & Pürschel, 1969, 1971). Mit dieser physikalisch begründeten oberen Grenzfrequenz werden durch eine mathematische Frequenzfilterung der Streukurve alle Frequenzen  $X' > X$  abgeschnitten. Da das Rauschspektrum im allgemeinen nicht für  $X' > X$  verschwindet, bedeutet die Einführung eines mathematischen Tiefpasses eine Glättung der experimentellen Streukurve. Erfahrungsgemäss wird hierdurch bei den üblichen Abständen zwischen den Messpunkten der Rauschteil  $N(m)$  auf ca. 5–10% des ursprünglichen Wertes reduziert und damit gegenüber dem ersten Term in den Gleichungen (2) und (4) ver-

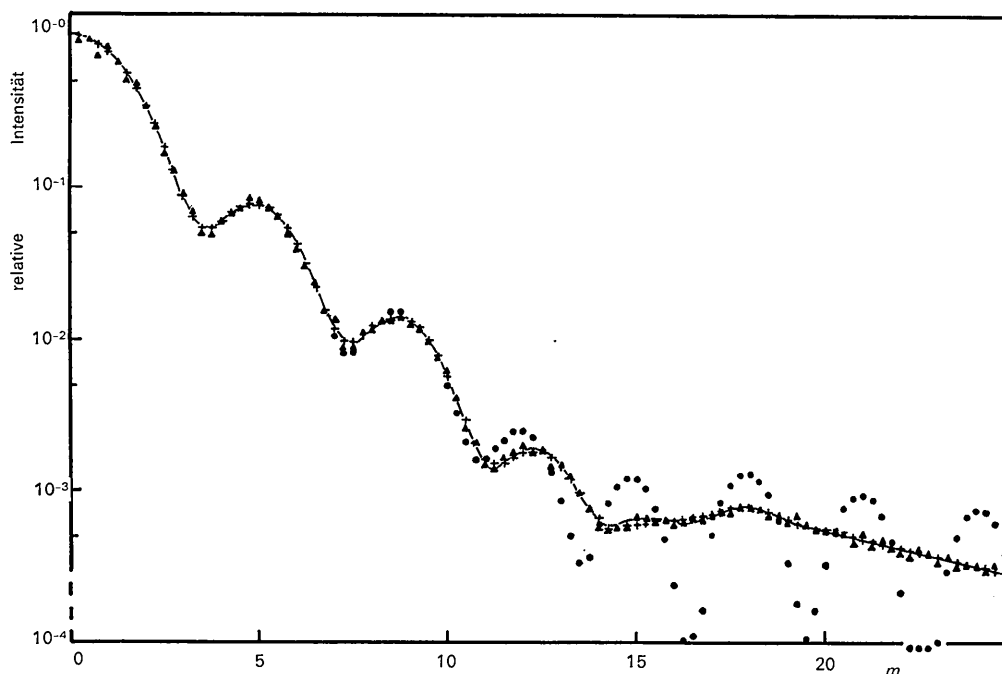


Fig. 3. Verlauf der verschmierten, normierten Hohlkugelstreucurve  $\tilde{\varphi}(m)$ , mit dem Hohlkugelaussenradius  $R=100 \text{ \AA}$  und Innenradius  $R=60 \text{ \AA}$ : — Theoretischer Kurvenverlauf;  $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$  experimentelle, mit  $\sigma=0,066$  fehlerbehaftete Intensitätswerte;  $\dots\dots$  durch Fouriersynthese nach Gleichung (8) rekonstruierte Hohlkugelstreucurve, Abbruch der Reihe beim 24. Koeffizienten ( $\bar{M}=24$ );  $+++$  nach Einführung des Konvergenzterms aus Gleichung (10) erhaltene geglättete, verschmierte Hohlkugelstreucurve ( $M=42$ ,  $\exp[-a(M-\bar{M})^2]=0,01$ ). An Punkten, an denen die Werte  $\dots$  nicht dargestellt sind, stimmen diese mit den Intensitäten  $+++$  innerhalb der Zeichengenauigkeit überein.

nachlässigbar. Gleichung (4) lässt sich dann im allgemeinen nach  $I(m)$  auflösen, und nach Einführung der diskreten Abszissenwerte  $m_j = j \times \Delta m$  erhält man

$$I(m_j) = -\frac{1}{\pi} \int_{m_j}^{\infty} \frac{d[\mathcal{F}^{-1}\{s(x)/g_2(x)\}]}{dm} \times \frac{F(\sqrt{m^2 - m_j^2})}{\sqrt{m^2 - m_j^2}} dm, \quad (5)$$

$F(\sqrt{m^2 - m_j^2})$ , siehe Gleichung (17).

Gleichung (5) kann nun numerisch gelöst werden.

Als Darstellungsform von  $S(m)$  bietet sich eine Entwicklung nach dem vollständigen, orthogonalen Funktionensystem  $1, \cos x, \sin x, \dots, \cos Nx, \sin Nx, \dots$  an (Dijkstra, Kortleve & Vonk, 1966, und Damaschun, Müller & Pürschel, 1968b), da hier die Frequenzfilterung zur Glättung unmittelbar durchgeführt werden kann.

Mit

$$\begin{aligned} m - m_{\min} &= n \cdot \Delta m, \\ m_{\max} - m_{\min} &= N \cdot \Delta m, \\ m_{\min} &= n_1 \cdot \Delta m, \\ m_{\max} &= n_6 \cdot \Delta m, \end{aligned} \quad (6)$$

gilt die Fourierreihe

$$S_f(m) = S_f[\Delta m(n + n_1)] = \frac{1}{2} A_0 + \frac{A_N}{2} \cos(\pi \cdot n) + \sum_{p=1}^{N-1} A_p \cos(\pi p n / N), \quad (7)$$

d.h. die gerad-symmetrische Streufunktion wird mit  $T_m = 2(m_{\max} - m_{\min})$  periodisch fortgesetzt (Fig. 1).

Die Dirichlet'schen Bedingungen für die Existenz einer Fourierreihe sind für experimentelle Streukurven immer erfüllt. Durch die Fourierreihe (7) wird jeder Messwert genau wiedergegeben. Der Tiefpass wird realisiert, indem wir nur  $\bar{M}$  Fourierkoeffizienten in der Summe (7) berücksichtigen, so dass sich ergibt

$$\begin{aligned} S_f^{\bar{M}}(m) &= S_f^{\bar{M}}[\Delta m \cdot (n + n_1)] \\ &= \frac{1}{2} A_0 + \sum_{p=1}^{\bar{M}} A_p \cos(\pi p n / N). \end{aligned} \quad (8)$$

$\bar{M}$  ist die sich aus der oberen Grenzfrequenz  $X$  ergebende Anzahl der Fourierkoeffizienten  $2BX$ , die zur vollständigen Darstellung der theoretischen Streukurve benötigt wird, mit  $B = m_{\max}/r \cdot \lambda$ , der Abszisse des letzten bekannten Intensitätswertes.

Der Abbruch der Fourierkoeffizienten bei  $p = \bar{M}$  entspricht der Multiplikation der Spektralfunktion  $s(x)$  mit einer Stufenfunktion  $f(x)$  im Fourierraum.

$$f(x) = \begin{cases} c & \text{für } 0 \leq |x| \leq X \\ 0 & \text{für } |x| > X, \end{cases}$$

d.h. einer Faltung der Streukurve mit der Funktion

$$l(m) = \frac{c\lambda r}{\pi m} \cdot \sin\left(\frac{2\pi m X}{\lambda r}\right). \quad (9)$$

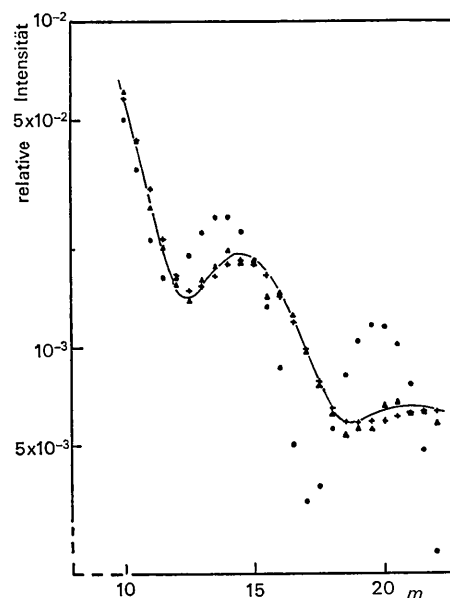


Fig. 4. Vergrößerter Ausschnitt aus Fig. 3. Zeichenbedeutung wie in Fig. 3.

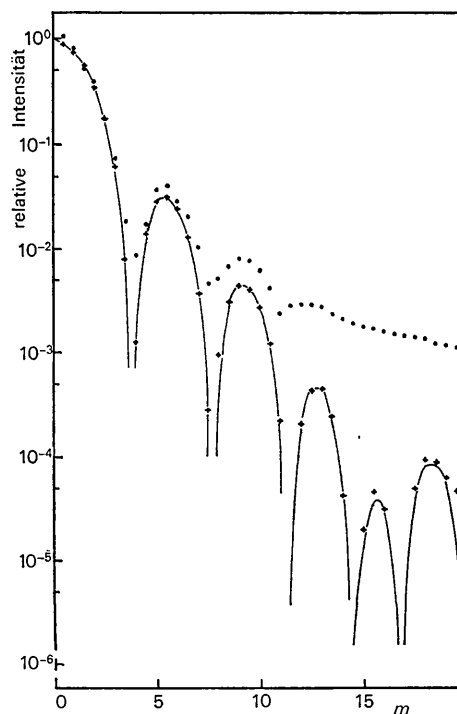


Fig. 5. Entschmierte Hohlkugelstreucurve, erhalten aus der mit  $\sigma = 0,033$  fehlerbehafteten Streufunktion: ——— Theoretischer Verlauf der entschmierten unverschärften Streukurve; + + + Verlauf der Hohlkugelstreucurve, erhalten aus der mit  $M = 42$ ,  $\exp[-a(M - \bar{M})^2] = 0,1$  geglätteten, experimentellen Streukurve; ..... entschmierte Hohlkugelstreucurve ohne vorangegangene Glättung,  $N = M = 152$ .

Es können dabei Pseudoschwingungen auftreten, die dem wahren Streukurvenverlauf überlagert sind. Diese Schwingungen werden durch einen Konvergenzterm gedämpft, d.h. bei der Rechnung werden noch weitere  $M - \bar{M}$  Fourierkoeffizienten in (8) berücksichtigt, die jedoch mit dem Konvergenzfaktor  $\exp[-a(p - \bar{M})^2]$  multipliziert werden.

Für die geglättete Streukurve erhalten wir

$$S_f^M(m) = S_f^M[\Delta m(n + n_1)] = \frac{A_0}{2} + \sum_{p=1}^{\bar{M}} A_p \cdot \cos(\pi p n / N) \\ + \sum_{p=\bar{M}+1}^M A_p \cdot \exp[-a(p - \bar{M})^2] \cdot \cos(\pi p n / N), \quad (10)$$

$a$  wird so gewählt, dass ein Abfall der Grösse von  $A_m$  auf  $\frac{1}{10}$  (bzw.  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{1}{1000}$  ...) des ursprünglichen Wertes resultiert. Mit Gleichung (10) werden alle weiteren numerischen Rechnungen zur Lösung der Integralgleichung (5) durchgeführt.

### Numerische Rechnungen

'Unendlich' langer Primärstrahl vernachlässigbarer Breite

Gleichung (5) vereinfacht sich bei diesen Bedingungen zu

$$I(m_j) = -\frac{1}{\pi} \int_{m_j}^{m_{\max}} \frac{dS_f^M(m)}{dm} \frac{dm}{\sqrt{m^2 - m_j^2}}, \quad (11)$$

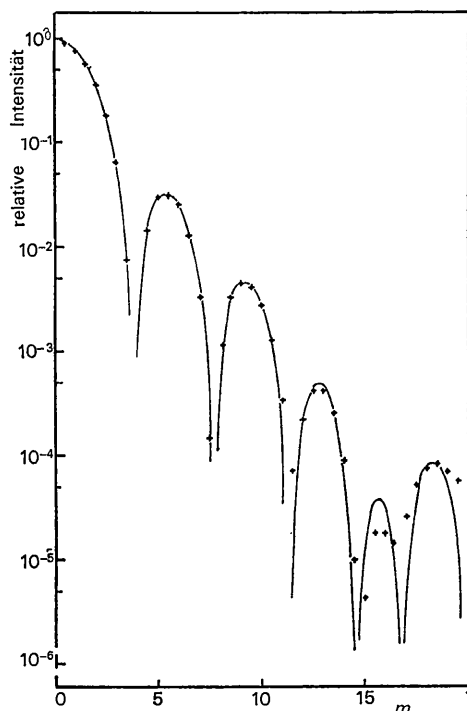


Fig. 6. Entschmierte Hohlkugelsestreukurve, erhalten aus der mit  $\sigma=0,066$  fehlerbehafteten Streufunktion: ——— Theoretischer Verlauf der unverrauschten entschmierten Streukurve; + + + Verlauf der Hohlkugelsestreukurve, erhalten aus der mit  $M=42$ ,  $\exp[-a(M - \bar{M})^2]=0,01$  geglätteten verrauschten Streukurve.

$G_2(m)$  wird zu einer  $\delta$ -Funktion, deren Fouriertransformierte  $g_2(x)$  konstant ist.  $F(m)$  ist ein konstanter Faktor, der geeignet normiert werden kann (Kratky *et al.*, 1960). Die obere Integrationsgrenze in Gleichung (5) ist zu ersetzen durch  $m_{\max}$ , das entweder durch einen genügend grossen Messbereich experimentell oder, bei Vorliegen eines Kurvenauslaufes der Form  $1/m^3$  (Hosemann & Bagchi, 1962), durch analytische Fortsetzung der Streukurve nach

$$S_E(m) = \frac{b_1}{m^2} + \frac{b_2}{m^3} + \frac{b_3}{m^4} + \frac{b_4}{m^5} \quad (12)$$

erreicht wird. Die Koeffizienten  $b_i$ ,  $i=1$  (1) 4 werden mittels der Methode der kleinsten Quadrate (MdkQ) aus den Intensitäten an den Punkten  $n_4 \times \Delta m \leq m \leq n_5 \times \Delta m$  berechnet.  $m_{\max}$  ergibt sich aus dem relativen Abbruchfehler für einen entschmierten Intensitätswert im  $m^{-4}$ -Auslauf

$$\tilde{F}(m_i, m_{\max}) = \frac{2 - \sqrt{1 - m_i^2/m_{\max}^2} \cdot (2 + m_i^2/m_{\max}^2)}{2} \quad (13)$$

und wird so gewählt, dass Abbrucheffekte in Form von Schwingungen bei der Berechnung der Fourierkoeffizienten vermieden werden. Die Streukurve  $S(m)$  liegt nun im Intervall  $(n_1 \cdot \Delta m, n_6 \cdot \Delta m)$  an  $N+1$  äquidistanten Punkten vor und wird in die Fourierreihe (10) entwickelt. Die Berechnung der Fourierkoeffizienten erfolgt nach

$$A_p = \frac{1}{N} S(n_1 \cdot \Delta m) \times \frac{1}{N} S[(N \\ + n_1) \cdot \Delta m] \cdot \cos(p\pi) + \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} S[(n \\ + n_1) \Delta m] \cdot \cos(\pi p n / N), \quad p=0$$
 (1)  $M$ , (14)

mittels eines Rekursionsverfahrens nach Ralston & Wilf (1960).

Durch die Glättung der experimentellen Streukurve ist die Bildung der in Gleichung (11) benötigten Ableitungen unproblematisch geworden. Man erhält durch analytische Differentiation

$$\frac{dS_f^M(m)}{dm} = \frac{dS_f^M[\Delta m(n + n_1)]}{d[\Delta m(n + n_1)]} \\ = - \sum_{p=1}^{\bar{M}} \frac{A_p \cdot \pi \cdot p}{\Delta m \cdot N} \cdot \sin\left(\frac{\pi p n}{N}\right) \\ - \sum_{p=\bar{M}+1}^M \frac{A_p \cdot \pi \cdot p}{\Delta m \cdot N} \\ \times \exp[-a(p - \bar{M})^2] \cdot \sin\left(\frac{\pi p n}{N}\right). \quad (15)$$

Mit Gleichung (15) wird jetzt die Integralgleichung (11) nach der Methode von Heine & Roppert (1962) durch intervallweise Integration gelöst.

Für den Fall, dass die Streukurve im Innenteil sehr stark abfällt, konvergiert ihre Fourierreihe schlecht. Es wird dann aus den Intensitätswerten bei  $n_2 \cdot \Delta m$

$\leq m \leq n_3$ .  $\Delta m$  (Fig. 1) das Polynom

$$S_A(m) = \frac{a_1}{m^1} + \frac{a_2}{m^2} + \frac{a_3}{m^3} + \frac{a_4}{m^4} \quad (16)$$

mittels der MdkQ berechnet, von der Streukurve subtrahiert und analytisch entschmiert. Die Restkurve wird in eine Fourierreihe entwickelt, für die jedoch keine theoretische obere Grenzfrequenz  $M'$  angegeben werden kann. Nach praktischen Erfahrungen ist die Zahl der Fourierkoeffizienten  $M' = N/2$  im allgemeinen ausreichend. Nach der Differentiation der Reihe erfolgt die weitere Entschmierung nach Heine & Roppert. Beide Teilkurven werden nach der Entschmierung addiert und ergeben die Gesamtkurve.

#### Endlich langer Primärstrahl vernachlässigbarer Breite

Die Integralgleichung (5) vereinfacht sich zu

$$I(m_j) = -\frac{1}{\pi} \int_{m_j}^{m_{\max}} \frac{dS_f^M(m)}{dm} \cdot \frac{F(\sqrt{m^2 - m_j^2}) dm}{\sqrt{m^2 - m_j^2}}, \quad (17)$$

wobei  $F(m)$  nach Mazur & Wims (1966) oder Fjedorov *et al.* (1968) aus dem Primärstrahl längsprofil berechnet und punktweise mit der Ableitung der Streukurve multipliziert wird. Der so erhaltene Integrand wird nach Heine & Roppert weiter behandelt.

#### 'Unendlich' langer Primärstrahl mit endlicher Breite

Die zu lösende Integralgleichung lautet

$$I(m_j) = -\frac{1}{\pi} \int_{m_j}^{m_{\max}} \frac{d\mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{s(x)}{g_2(x)} \right\}}{dm} \frac{dm}{\sqrt{m^2 - m_j^2}}. \quad (18)$$

Es werden, wegen der geraden Symmetrie, die Fouriercos-Transformierten von  $G_2(m), g_2(x)$ , und von  $S(m) - s(x)$  berechnet. Wegen des beschränkten Messintervalles  $0 \leq b \leq B$  ergeben sich die Reihendarstellungen

$$s(x) = \frac{A_0}{2} \cdot \delta(x) + \sum_{k=1}^N A_k \cdot \delta(x - k/2B), \quad (19a)$$

$$g_2(x) = \frac{B_0}{2} \cdot \delta(x) + \sum_{k=1}^N B_k \cdot \delta(x - k/2B), \quad (19b)$$

wobei  $\delta(x)$  die Diracsche Deltafunktion und  $B = m_{\max}/\lambda r$  ist. Führt man die Division im Fourierraum aus, so erhält man

$$\frac{s(k/2B)}{g_2(k/2B)} = \frac{A_k}{B_k} = A'_k, \quad k=0 \text{ (1) } N. \quad (20)$$

Der Grenzübergang  $\varepsilon \rightarrow 0$  ist bei der üblichen Darstellung der  $\delta$ -Funktion (Macke, 1961) erst nach der Division auszuführen. Für die experimentellen Breitenprofile sind Nullstellen  $B_k = 0$  erst für sehr grosse  $k$  ( $k \gg \bar{M}$ ) zu erwarten. Zur Kontrolle wird die Fourieranalyse der Spaltbreitenfunktion jedoch vor dem eigentlichen Entschmierprozess ein für allemal durchgeführt, und zur numerischen Entschmierung werden

nur die Koeffizienten  $B_k$  benutzt. Mit den so erhaltenen neuen Fourierkoeffizienten  $A'_k$  wird der Differentialquotient  $\frac{dS_f^M(m)}{dm}$  nach Gleichung (15) berechnet und die Längsentschmierung nach Heine & Roppert angeschlossen.

#### Anwendungen

Die Entschmierung für 'unendlich' langen Primärstrahl vernachlässigbarer Breite wurde u.a. an der normierten Hohlkugelstreukurve  $\tilde{\phi}(m)$  (Aussenradius der Hohlkugel 100 Å, Innenradius 60 Å), die für den Bereich  $0 \leq b [\text{Å}^{-1}] \leq 0,195/2\pi$ , ( $0 \leq m \leq 19,5$ ), von Schmidt (1955) berechnet wurde, durchgeführt.

Die Zwischenwerte wurden mittels der Sampling-Point-Funktion

$$\tilde{\phi}(b) = \frac{\sin(2\pi\bar{X}b)}{2\bar{X}b\pi} \left[ 1 + 2 \cdot \sum_{k=1}^N \tilde{\phi}_k (-1)^k / 1 - \left( \frac{k}{2\bar{X}b} \right)^2 \right] \quad (21)$$

berechnet, wobei  $\bar{X}$  eine beliebige Strecke ist, die grösser als der grösste Durchmesser der streuenden Teilchen gewählt wird, so dass die bekannten Werte zu Sampling-Punkten werden.

Wir möchten darauf hinweisen, dass mit dieser Formel oder mit der von Damaschun & Pürschel (1971) in Kombination mit der Debyeschen (1915, 1927) For-

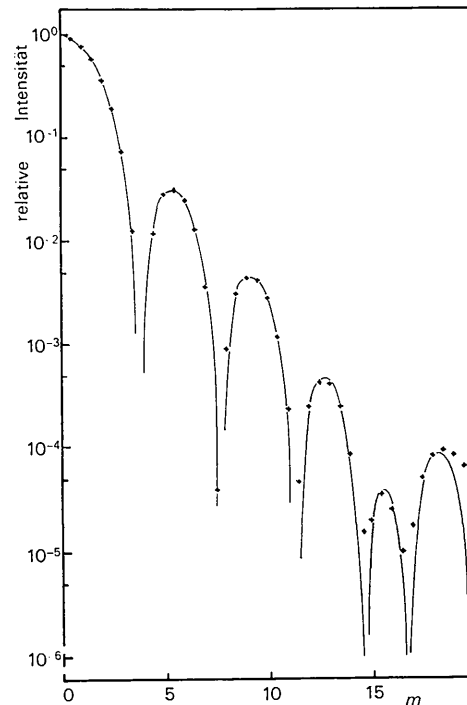


Fig. 7. Entschmierte Hohlkugelstreukurve, berechnet aus der mit einem Maximum bei  $m=2,25$  versehenen theoretischen Streukurve; — Theoretischer Verlauf der exakten Hohlkugelstreukurve; +++ Hohlkugelstreukurve, berechnet aus der mit  $M=42$ ,  $\exp[-a(M-\bar{M})^2]=0,01$  geglätteten, modifizierten Streukurve.

mel bei der Berechnung von Streukurven zusammengesetzter Streukörper eine erhebliche Einsparung von Rechenzeit gegenüber der Berechnung mit der Debye'schen Formel alleine (z.B. Lake & Beemann, 1968), möglich ist.

Die Streukurve wurde nach  $c\tilde{\phi}/b^3$  mit der theoretischen Konstanten (Porod, 1951)

$$c\tilde{\phi} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{O_p}{f_c \cdot v_p}$$

( $O_p$  Oberfläche der Hohlkugel,  $f_c$  Charakteristikfläche,  $v_p$  Hohlkugelvolumen), bis  $B=0,38/2\pi[\text{Å}^{-1}]$ , d.h.  $m_{\max}=38$  analytisch fortgesetzt, so dass sie an insgesamt  $N=152$  Punkten bekannt war. Die Zahl der von Null verschiedenen Fourierkoeffizienten beträgt mit  $X=200$  [Å]  $\bar{M}=24$ . In Fig. 2 ist der Verlauf der Fourierkoeffizienten dargestellt. Die mit  $M=30$  durchgeführte Entschmierung der theoretischen Kurve zeigt beste Übereinstimmung mit der analytisch entschmierten Streukurve. Die Abweichungen von den theoretischen Werten liegen in der Grössenordnung einiger Promille und lassen sich zeichnerisch praktisch nicht darstellen. Aus der theoretischen Streukurve wurde durch Überlagerung von Quantenrauschen eine experimentelle, fehlerbehaftete Streukurve gewonnen. Es wird die Entschmierung einer mit einem relativen mittleren quadratischen Fehler  $\sigma=0,033$  und einer mit  $\sigma=0,066$  versehenen Kurve  $\tilde{\phi}(m)$  durchgeführt. Den Fig. 2(b) und (c) ist zu entnehmen, dass das Quantenrauschen einen Anstieg der höheren Fourierkoeffizienten zur Folge hat. Der Abbruch der Fourierreihe (8) bei  $\bar{M}=24$  führt in beiden Fällen zu beträchtlichen Schwingungen um die theoretische verschmierte Streukurve (Fig. 3). Für  $\sigma=0,033$  werden diese Pseudoextremwerte durch  $M=42$ ,  $\exp[-a(24-42)^2]=0,1$  völlig beseitigt, und für  $\sigma=0,066$  wird das durch  $M=42$ ,  $\exp[-a(24-42)^2]=0,01$  erreicht (Fig. 3). Zur besseren Sichtbarkeit der Effekte wurde in Fig. 4 für  $\sigma=0,066$  eine Ausschnittsvergrößerung des Intervalles  $10 \leq m \leq 22$  dargestellt, der zu entnehmen ist, dass die geglättete innerhalb der Rauschfehler mit der theoretischen Streukurve übereinstimmt. In Fig. 5 ist die entschmierte Streukurve für  $\sigma=0,033$  dargestellt. Die Abweichungen vom theoretischen Wert betragen in den ersten vier Maxima weniger als 3%. Fünftes und sechstes Maximum werden in ihrer Lage richtig wiedergegeben. Die Abweichungen vom Sollwert in den letzten Maxima sind auf die analytische Fortsetzung der Streukurve nach  $c/m^3$  zurückzuführen. In Fig. 5 ist zum Vergleich die entschmierte Streukurve enthalten, die bei Berücksichtigung aller  $N+1$  Fourierkoeffizienten erhalten wird. Man sieht, dass bei fehlender Filterung eine durch den Entschmierungsprozess völlig verfälschte Streukurve erhalten wird. Für die mit 6,6% Rauschfehlern versehene Streukurve ist Fig. 6 ebenfalls eine gute Übereinstimmung von Sollkurve mit der nach obigen Verfahren ermittelten entschmierten Streukurve bis zum vierten Maximum zu entnehmen. Fünf-

tes und sechstes Maximum besitzen wieder die richtige Lage. Ohne Frequenzfilterung ist diese Kurve nicht mehr zu entschmieren.

Bei der Registrierung von Streukurven können an einzelnen Messpunkten erheblich verfälschte Impulsraten, z.B. durch HF-Einstreuungen und ähnliche Effekte, registriert werden.

Bei on-line Betrieb mit einem Rechner kann keine Korrektur von Hand aus erfolgen, und das Entschmierungsprogramm läuft für die verfälschte Kurve ab. Das beschriebene Verfahren ist durch die Frequenzfilterung auch gegen solche Fehler recht störunanfällig. Zur Demonstration wurde die theoretische Streukurve  $\tilde{\phi}(m)$  mit einem Maximum bei  $m=2,25$  versehen, d.h. es wurden 40% des exakten Intensitätswertes zu diesem addiert. Fig. 2(d) zeigt ein starkes Ansteigen der Fourierkoeffizienten. Abbrucheffekte werden durch die Wahl von  $M=42$ ,  $\exp[-a(24-42)^2]=0,01$  vermieden. Fig. 7 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen der Sollkurve, d.h. der ohne Maximum entschmierten, und der durch das Maximum modifizierten und anschliessend numerisch entschmierten Kurve. Die Rechnungen wurden auf dem Rechenautomaten ZRA I des Rechenzentrums des VEB Carl Zeiss durchgeführt.

### Diskussion

Das beschriebene Verfahren wurde ausser an den im vorangegangenen Kapitel angegebenen Beispielen an einer grossen Zahl theoretischer und experimenteller RKW-Streukurven mit gutem Erfolg erprobt. Die erreichte Genauigkeit bei der Entschmierung von theoretischen Streukurven ohne Messfehler ( $\Delta S/S \approx 10^{-4}$ ) entspricht der, die bei Entwicklung der Streukurven nach Hermite'schen Funktionen nach Hossfeld (1968) erreicht wird. Bei beiden Verfahren ist es im Gegensatz zu anderen Methoden, z.B. Fjedorov *et al.* (1968), ohne Schwierigkeiten möglich, Streukurven mit vielen Nebenmaxima zu entschmieren. Die vor der Entschmierung erfolgende Glättung der Streukurven durch Unterdrückung oder Dämpfung der höheren Fourierkoeffizienten benutzt physikalische Informationen über das streuende System, die vor der Durchführung des Streuexperimentes bekannt sind. Bei der Untersuchung verdünnter monodisperser Lösungen von Proteinen, Viren, Zellpartikeln, Latexteilchen u.ä. sind oft Abschätzungen des grössten Durchmessers der streuenden Teilchen möglich (Damaschun *et al.*, 1968a).

Sind bereits RKWS-Diagramme der Substanz aus vorangegangenen Experimenten bekannt, kann aus diesen der grösste Durchmesser der streuenden Objekte berechnet werden (Damaschun, Kley, Müller & Pürschel, 1968). Ferner kann der grösste Durchmesser aus wenigen Punkten im Innenteil der Streukurve von globulären Partikeln mit Hilfe der wahrscheinlichen Ungleichung  $5 R_s > L > 2 R_s$  (Damaschun & Pürschel, 1969) abgeschätzt werden. Auch bei dichten Systemen ist z.T. aus physikalischen Gründen eine Ab-

schätzung der Korrelationsreichweite möglich. Voraussetzung für eine Glättung nach dem beschriebenen Verfahren ist immer, dass der Abstand zwischen den Messpunkten kleiner ist, als der durch die Korrelationsreichweite  $L$  gegebene maximale Samplingpunktabstand  $\Delta b = 1/2 L$ . Dies ist jedoch bei praktischen Messungen erfahrungsgemäss immer der Fall. Oelschlaeger (1969) hat ein der beschriebenen Glättung verwandtes Verfahren ausgearbeitet, aus fehlerbehafteten Messwerten an beliebigen Stützpunkten genauere Werte der Streufunktion an den Sampling-Punkten zu gewinnen. Ein unserer Meinung nach wichtiger Vorteil der beschriebenen Methode besteht darin, Längen- und Breitenentschmierung in einem Rechengang durchführen zu können.

Die Glättung passt sich dabei organisch in die Rechnung ein. Verfahren, die ohne Glättung arbeiten, können grundsätzlich nur die fehlerbehaftete Streukurve entschmieren. Die Berücksichtigung einer Abschätzung der Korrelationsreichweite nutzt nur bekannte physikalische Tatbestände zur Glättung aus. Eine weitergehende Glättung wäre nur möglich, wenn der mathematische Typ der Streufunktion von vorneherein bekannt wäre. Um ihn zu ermitteln und damit Strukturuntersuchungen durchzuführen, werden aber gerade die Streuexperimente durchgeführt.

Für Diskussionen und die Überlassung von Manuskripten sowie weiterer Unterlagen möchten wir den Herren Prof. Dr O. Kratky, Dr H. Oelschlaeger, Dr H. Leopold aus Graz, Herrn N. Smirnov aus Puschchino und Herrn Dr F. Hossfeld aus Jülich unseren verbindlichen Dank aussprechen.

#### Literatur

DAMASCHUN, G., KLEY, G., MÜLLER, J. J. & PÜRSCHEL, H.-V. (1968). *Acta biol. med. germ.* **20**, 409.

*Acta Cryst.* (1971). **A27**, 18

## The Energy Flow of X-rays in Silicon Single Crystals

BY L. GERWARD

*Department of Physics, Chalmers University of Technology, Fack, S-402 20 Göteborg 5, Sweden*

(Received 22 September 1969 and in revised form 14 January 1970)

The angular divergence of the energy flow of anomalously transmitted X-rays in nearly perfect silicon crystals has been determined experimentally from image widths of dislocations on X-ray topographs. Anomalous transmission of copper, iron, and chromium radiation has been used. The result is compared with calculations using the dynamical theory of diffraction. It is shown that the angular divergence is almost constant regardless of the X-ray wavelength and that it can be made to decrease only by increasing the crystal thickness.

#### Introduction

According to the dynamical theory of diffraction a number of wave fields are produced in a crystal when

- DAMASCHUN, G., MÜLLER, J. J. & PÜRSCHEL, H.-V. (1968a). *Mh. Chem.* **99**, 2343.  
 DAMASCHUN, G., MÜLLER, J. J. & PÜRSCHEL, H.-V. (1968b). *Acta biol. med. germ.* **20**, 379.  
 DAMASCHUN, G. & PÜRSCHEL, H.-V. (1969). *Mh. Chem.* **100**, 274.  
 DAMASCHUN, G. & PÜRSCHEL, H.-V. (1971). *Acta Cryst.* Im Druck.  
 DEBYE, P. (1915). *Ann. Phys. Lpz.*, **46**, 809.  
 DEBYE, P. (1927). *Phys. Z.* **28**, 135.  
 DIJKSTRA, A., KORTLEVE, G. & VONK, C. G. (1966). *Kolloid-Z. und Z. Polymere*, **210**, 121.  
 FJEDOROV, B. A. (1968). *Kristallografiya*, **13**, 763.  
 FJEDOROV, B. A., ANDREJEVA, N. A., VOLKOVA, L. A. & VORONIN, L. A. (1968). *Kristallografiya*, **13**, 770.  
 HEINE, S. & ROPPERT, J. (1962). *Acta Phys. Austr.* **15**, 148.  
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1962). *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. Amsterdam: North-Holland Publishing Co.  
 HOSSFELD, F. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 643.  
 HOSSFELD, F. & MAIER, G. (1967). *Z. angew. Phys.* **22**, 145.  
 KRATKY, O., POROD, G. & SKALA, Z. (1960). *Acta Phys. Austr.* **13**, 76.  
 KRATKY, O. (1967). In *Proc. Conf. held at Syracuse Univ. 1965, Small-Angle X-ray Scattering*. H. BRUMBERGER (Hrsg.). New York, London, Paris: Gordon & Breach.  
 LAKE, J. A. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 191.  
 LAKE, J. A. & BEEMANN, W. W. (1968). *J. Mol. Biol.* **31**, 115.  
 MACKE, W. (1961). *Wellen*. Leipzig: Geest & Portig K.-G.  
 MAZUR, J. & WIMS, A. M. (1966). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **70A**, 467.  
 OELSCHLAEGER, H. (1969). Private Mitteilung.  
 POROD, G. (1951). *Kolloid-Z. und Z. Polymere*, **124**, 83.  
 POROD, G. (1951). *Kolloid-Z. und Z. Polymere*, **125**, 51.  
 RALSTON, A. & WILF, H. S. (1960). In *Mathematical Methods for Digital Computers*. New York, London: John Wiley.  
 SCHMIDT, P. W. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 772.  
 STOKES, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc. London*, **61**, 38.  
 TAYLOR, T. R. & SCHMIDT, P. W. (1967). *Acta Phys. Austr.* **25**, 293.

an incident wave satisfies the Bragg condition for a particular set of lattice planes. The situation is described with the aid of the dispersion surface in reciprocal space. Each wave field corresponds to a point on