

to the  $a$  plane, making angles of  $\pm 35^\circ$  with the  $c$  axis, is in good agreement with the thermal expansion data. This is considered to be a good supporting evidence for the structure proposed in § 6 for high-KClO<sub>3</sub>.

One of us (M. A. L.) is grateful to the University of Madras for the award of a Research Studentship, which made this investigation possible.

### References

LONAPPAN, M. A. (1955). *Proc. Phys. Soc. B*, **68**, 75.  
MADAN, H. G. (1886). *Nature, Lond.* **34**, 66.

RAMAN, C. V. & KRISHNAMURTHY, D. (1953). *Proc. Indian Acad. Sci. A*, **36**, 315, 321, 330.  
RAMDAS, A. K. (1952). *Proc. Indian Acad. Sci. A*, **35**, 249; **36**, 55.  
RAMDAS, L. A. (1926). *Indian J. Phys.* **8**, 231.  
RAYLEIGH. (1888). *Phil. Mag.* (6), **26**, 241, 256.  
RAYLEIGH. (1889). *Proc. Roy. Inst.* **12**, 447.  
SHANTAKUMARI, C. (1950). *Proc. Indian Acad. Sci. A*, **32**, 177.  
SIRKAR, S. C. (1930). *Indian J. Phys.* **5**, 337.  
STOKES, G. G. (1885). *Proc. Roy. Soc.* **38**, 175.  
WOOD, R. W. (1906). *Phil. Mag.* (6), **12**, 17.  
ZACHARIASEN, W. H. (1929). *Z. Kristallogr.* **71**, 501.

*Acta Cryst.* (1957). **10**, 287

## Neue Methoden zur Eliminierung des Spalteinflusses von röntgenographischen Kleinwinkelaufnahmen

VON VOLKMAR GEROLD

*Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Deutschland*

(Eingegangen am 14. August 1956)

In small-angle scattering measurements the use of a long slit rather than a pinhole for the definition of the incident beam implies a distortion of the measured angular intensity distribution  $\bar{I}(x)$ , from which the true intensity  $I(r)$  (for an infinitely small pinhole) can be obtained as

$$I(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{\bar{I}'(x)}{x} \frac{x}{\sqrt{(x^2-r^2)}} dx.$$

In the first part of the paper a simple instrument is described for quickly and accurately performing this reduction graphically. In the second part it is shown how the same instrument can be used for the same purpose if a slit of finite length limits either the incident or the diffracted beam.

### 1. Ein Gerät zur graphischen Korrektur des Spalteinflusses

Bei Kleinwinkelaufnahmen, die eine rotationssymmetrische Intensitätsverteilung  $I(r)$  um einen Primärstrahl mit punktförmigem Querschnitt besitzen würden, verwendet man häufig zur Abkürzung der Belichtungszeit einen spaltförmigen Primärstrahl, so beispielsweise bei der neuen Streukammer von Kratky (1954, 1955). Man misst dann auf der Äquatorlinie eine Intensitätsverteilung  $\bar{I}(x)$ , die nicht mehr mit der gesuchten Verteilung  $I(r)$  identisch ist, sondern infolge des entstehenden Kollimationsfehlers eine Verzerrung aufweist. Ist die Längsausdehnung des Primärstrahles mehr als das Doppelte des Streubereichs der Kleinwinkelstreuung, so kann man nach der Methode von Guinier & Fournet (1947) die gesuchte Kurve  $I(r)$  aus der ersten Ableitung der experimentellen Kurve  $\bar{I}'(x)$  erhalten. Es gilt die Beziehung

$$I(r) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\bar{I}'(\sqrt{(r^2+s^2)})}{\sqrt{(r^2+s^2)}} ds. \quad (1)$$

Man geht praktisch so vor, dass man zunächst die Funktion  $\varphi(x) = \bar{I}'(x)/x$  ermittelt. Diese wird dann für jeden  $r$ -Wert, für den man  $I(r)$  berechnen will, im verzerrten Massstab  $\varphi(\sqrt{(r^2+s^2)})$  als Funktion von  $s$  aufgetragen und entsprechend Gleichung (1) graphisch integriert. Dieses Verfahren ist sehr umständlich, da man beispielsweise für 20 Messpunkte 20 Kurven zeichnen und planimetrieren muss. Viel besser wäre es, wenn man für alle Integrationen nur eine einzige Kurve  $\varphi(x)$  benötigen würde. Diese eine Kurve könnte dann als Schablone ausgebildet werden, wodurch die Planimetrierung wesentlich rascher und genauer vonstatten geht.

Formen wir Gleichung (1) durch die Abzissentransformation

$$x^2 = r^2 + s^2 \quad (2)$$

um, so erhalten wir:

$$I(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \varphi(x) \cdot \frac{x}{\sqrt{(x^2-r^2)}} dx. \quad (3)$$

Wir benötigen nun ein Gerät, bei dem ein Fahrstift

die Kurve  $\varphi(x)$  entlangfährt, und einen Mechanismus, der bewirkt, dass bei jeder Änderung  $dx$  dieses Fahrstiftes in Abszissenrichtung der Planimeterarm eine Änderung  $ds = (x/\sqrt{x^2-r^2})dx$  vollführt, während in der Richtung senkrecht dazu Fahrstift und Planimeterarm entsprechend den Änderungen von  $\varphi$  sich parallel bewegen.

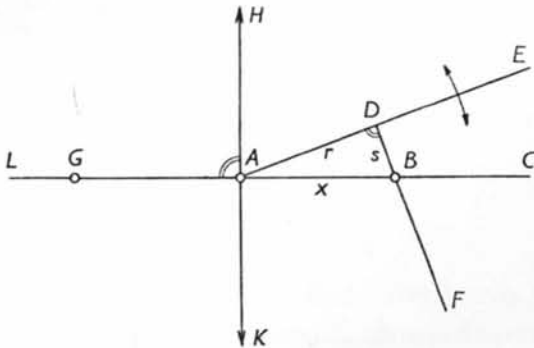


Fig. 1. Schematische Skizze des Gerätes. Die Erläuterungen sind im Text zu finden.

Fig. 1 bringt eine Prinzipzeichnung des Gerätes. Wie aus Gleichung (2) hervorgeht, verhalten sich die Größen  $x$ ,  $r$  und  $s$  wie die Seiten eines rechtwinkligen Dreiecks, das im Gerät durch das Dreieck  $ADB$  dargestellt wird. Der Arm  $ABC$  liegt horizontal in Richtung der  $x$ -Achse der Kurve  $\varphi(x)$ . Der Punkt  $B$  kann sich längs  $AC$  bewegen, er ist der Fahrstift, der die Kurve  $\varphi(x)$  umfährt. Der Punkt  $G$  kann sich längs der Linie  $AL$  bewegen und führt das Planimeter. Der Arm  $AE$  ist um den Punkt  $A$  drehbar gelagert und besitzt im einstellbaren Abstand  $r = AD$  den Arm  $DBF$ . Wesentlich ist, dass  $DF$  ebenfalls vom Punkt  $B$  des Fahrstiftes geführt wird. Bewegt sich nun der Fahrstift  $B$  um eine Strecke  $dx$  längs  $AC$  nach rechts, so dreht sich der Arm  $AE$  nach links, wobei sich die Strecke  $DB$  um den Betrag  $ds = (x/\sqrt{x^2-r^2})dx$  ändert. Das ist aber gerade der Betrag, um den sich die Planimeterführung  $G$  auf  $AL$  nach rechts bewegen muss. Dies lässt sich sehr leicht durch einen Schnurzug von  $B$  über  $D$  und  $A$  nach  $G$  erreichen, der bewirkt, dass die Länge  $BDAG$  konstant ist. Es wird somit die Änderung von  $DB$  in eine Änderung von  $AG$  übertragen.

Das ganze Gerät ist in der zu  $LAC$  senkrechten Richtung  $HAK$  fahrbar, so dass, wenn der Fahrstift  $B$  das Integral

$$\int_r^\infty \varphi(x) dx$$

ausführt, der Planimeterarm das Integral

$$\int_r^\infty \varphi(x) \cdot \frac{x}{\sqrt{x^2-r^2}} dx = -\pi \cdot I(r)$$

planimetriert.

Von der technischen Ausführung sei nur erwähnt, dass die Punkte  $B$  und  $G$  als kleine Wagen ausgeführt sind, die eine präzise, reibungslose Bewegung der Punkte ermöglichen. Die maximale Ungenauigkeit in der Bewegung von  $G$  auf  $AL$  beträgt 0,5 mm. Fig. 2 gibt eine Gesamtansicht des Gerätes. (Für die Herstellung sei Herrn E. Haug gedankt. Das Gerät wird

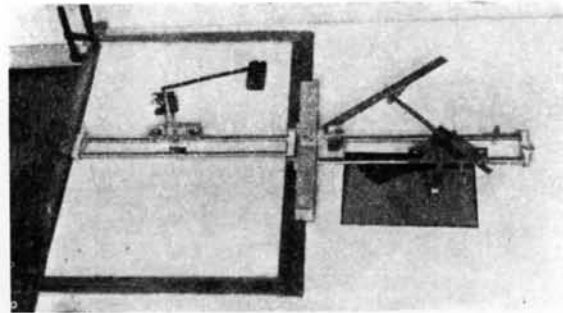


Fig. 2. Das Gerät.

von der Firma R. Seifert und Co., Hamburg, serienmässig hergestellt.)

Als Beispiel für die Präzision sei die Entzerrung der Kurve

$$\bar{I}(x) = 3,548 (\exp[-\frac{1}{4}x^2] - 0,5 \exp[-x^2])$$

angegeben, die sich sowohl mathematisch als auch graphisch durchführen lässt. Mathematisch erhält man nach Gleichung (1)

$$I(r) = \exp[-\frac{1}{4}r^2] - \exp[-r^2].$$

Diese Funktion ist in Fig. 3 als ausgezogene Kurve wiedergegeben, die graphisch ermittelten Werte sind als Kreise eingezeichnet. Es sei darauf hingewiesen,

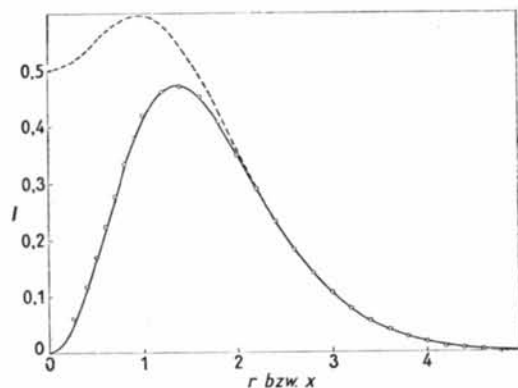


Fig. 3. Entzerrung der Kurve  $\bar{I}(x)$  mit Hilfe des Gerätes.

- : verzerrte Kurve  $\bar{I}(x) = 3,548 (\exp[-\frac{1}{4}x^2] - 0,5 \exp[-x^2])$ .
- : mathematisch entzerrte Kurve  $I(r) = \exp[-\frac{1}{4}r^2] - \exp[-r^2]$ .
- ○ ○ ○: Messpunkte des graphischen Entzerrungsverfahrens.

dass es sich um Absolutwerte handelt, Messpunkte und Kurve wurden also nicht aneinander angeglichen.

Die Entzerrung von Kurven bei endlicher Längsdivergenz des Primärstrahles ist ebenfalls mit diesem Gerät möglich, da sich bei der Durchführung Integrale ergeben, die sich von Gleichung (1) nur durch eine endliche obere Grenze  $s_0$  unterscheiden, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird. Diese obere Grenze  $s_0$  lässt sich bei dem vorliegenden Gerät bequem an dem Arm DBF in Form eines Begrenzungsstückes anbringen.

## 2. Eliminierung des Spalteinflusses bei endlicher Längsdivergenz des Primärstrahles

Benutzt man bei den Untersuchungen einen Primärstrahl endlicher Länge oder einen solchen mit variierender Intensitätsverteilung, so ist der Zusammenhang zwischen der verschmierten Streuintensität  $I(x)$  und der gesuchten Intensität  $I(r)$  gegeben durch die Gleichung

$$\bar{I}(x) = 2 \int_0^{\infty} f(t) \cdot I(\sqrt{x^2+t^2}) dt. \quad (4)$$

Dabei ist  $f(t)$  die zu  $t = 0$  symmetrisch angenommene Belegungsfunktion des Primärstrahles in seiner Längsrichtung. Nun haben Kratky, Porod & Kahovec (1951) gezeigt, dass man aus der Funktion  $\bar{I}(x)$  die gesuchte Intensitätsverteilung  $I(r)$  durch die Formel

$$I(r) = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\bar{I}'(\sqrt{r^2+s^2})}{\sqrt{r^2+s^2}} g(s) ds \quad (5)$$

erhalten kann. Die zunächst noch unbekannt Funktion  $g(s)$  muss aus der Integralgleichung

$$\int_0^{\pi/2} f(\varrho \cos \varphi) g(\varrho \sin \varphi) \varrho d\varphi = \frac{1}{2} \pi \varrho \quad \text{für alle } \varrho \quad (6)$$

berechnet werden. Kratky *et al.* konnten weiterhin zeigen, dass für eine Rechteckverteilung der Primärintensität

$$f(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 < t < l \\ 0 & \text{für } l < t < \infty \end{cases} \quad (7)$$

sich eine Funktion  $g(s)$  angeben lässt, die (6) in guter Näherung erfüllt:

$$g(s) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 < s < l, \\ 2 & \text{für } l < s < \sqrt{2} \cdot l, \\ \frac{1}{2} \pi \cdot s/l & \text{für } \sqrt{2} \cdot l < s < \infty. \end{cases} \quad (8)$$

Setzt man (8) in (5) ein, so findet man als Lösung

$$I(r) = -\frac{1}{\pi} \int_0^l \frac{\bar{I}'(\sqrt{r^2+s^2})}{\sqrt{r^2+s^2}} ds - \frac{2}{\pi} \int_l^{\sqrt{2}l} \frac{\bar{I}'(\sqrt{r^2+s^2})}{\sqrt{r^2+s^2}} ds + \frac{1}{2l} \bar{I}(\sqrt{r^2+2l^2}). \quad (9)$$

Nun ist in vielen Fällen, beispielsweise bei Zählrohrmessungen, die Messspaltlänge, mit der die Intensitätsverteilung gemessen wird, ebenfalls von Einfluss. Wir bezeichnen diese Spaltlänge mit  $2k$  und können dann eine Messspaltfunktion  $h(u)$  einführen, die zu  $u = 0$  symmetrisch ist:

$$h(u) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 < u < k, \\ 0 & \text{für } k < u < \infty. \end{cases} \quad (10)$$

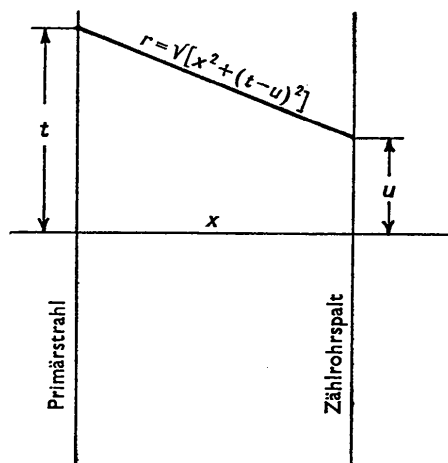


Fig. 4. Zur Geometrie des Kollimationsfehlers.

Dann findet man für die Intensitätsverteilung (Fig. 4):

$$\begin{aligned} \bar{I}(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) h(u) \cdot I(\sqrt{x^2+(t-u)^2}) du dt \\ &= 2 \int_0^{\infty} F(t) I(\sqrt{x^2+t^2}) dt, \end{aligned} \quad (11)$$

mit

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v) h(t-v) dv. \quad (12)$$

Die Funktion  $F(t)$  ist in Fig. 5 wiedergegeben, wobei angenommen wurde, dass  $k < l$  ist. Wie aus (11) hervorgeht, können auch  $k$  und  $l$  miteinander vertauscht werden, d.h. es spielt keine Rolle, ob der Primärstrahl oder der Zählrohrspalt die grössere Längsausdehnung hat.

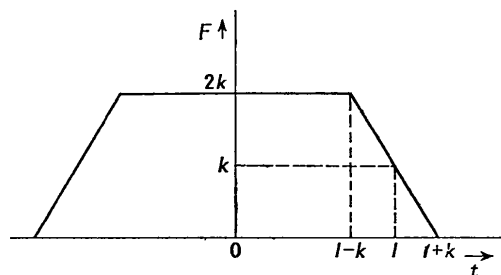


Fig. 5. Die Funktion  $F(t)$ .

Länge des Primärstrahles =  $2l$ ;  
Länge des Zählrohrspaltes =  $2k$ .  
Für den Fall  $k > l$  sind die Bezeichnungen  $k$  und  $l$  zu vertauschen.

Will man nun aus der experimentell gemessenen Intensitätsverteilung (11) die gesuchte Verteilung  $I(r)$  berechnen, so kann man dazu wieder Gleichung (5) benutzen. Man muss jedoch zunächst eine Funktion  $g(s)$  finden, die zusammen mit der Funktion  $F(t)$  die Gleichung (6) erfüllt. Das ist im allgemeinen keine einfache Funktion, doch lässt sich für ein bestimmtes Verhältnis von  $k/l$  (oder  $l/k$ ) eine einfache Näherung angeben. Ist nämlich

$$k/l = 1 - 2/\pi \approx 0,36$$

dann erhält man für  $g(s)$  aus Gleichung (6) (durch Summation statt Integration, angefangen mit kleinen  $\rho$ -Werten) eine Funktion, die sich in guter Näherung darstellen lässt durch

$$g(s) = \begin{cases} \frac{1}{2k} & \text{für } 0 < s < 0,64l, \\ = \frac{\pi}{2k \cdot 2l} s & \text{für } 0,64l < s < \infty. \end{cases} \quad (13)$$

Aus (5) und (13) erhält man für die Intensitätsverteilung  $I(r)$  die einfache Formel

$$I(r) = \frac{1}{2k} \left[ -\frac{1}{\pi} \int_0^{0,64l} \frac{\bar{I}'(\sqrt{r^2+s^2})}{\sqrt{r^2+s^2}} ds + \frac{1}{2l} \bar{I}(\sqrt{r^2+0,64^2l^2}) \right]. \quad (14)$$

Um die Genauigkeit dieser Formel zu prüfen, wurde wiederum die Funktion

$$I(r) = \exp[-\frac{1}{2}r^2] - \exp[-r^2]$$

genommen, aus der sich nach (11) die verzerrte Verteilung  $\bar{I}(x)$  gut berechnen lässt. Mit  $l = 1$  und  $k = 0,36$  findet man

$$\bar{I}(x) = 1,32[\exp[-\frac{1}{2}x^2] - 0,799 \exp[-x^2]].$$

Diese Verteilung wurde entsprechend Gleichung (14) auf graphischem Wege zurücktransformiert, wobei zur graphischen Ermittlung des Integrals das im ersten Abschnitt beschriebene Gerät benutzt wurde, welches die praktische Auswertung wesentlich beschleunigt. Die endliche obere Grenze des Integrals lässt sich dort in Form eines Begrenzungsstückes (an dem Arm DBF, siehe Fig. 1) anbringen. Fig. 6 zeigt das Resultat. Die ausgezogene Kurve ist die Ausgangsfunktion  $I(r)$ , die Kreise sind die aus (11) gewonnenen Messwerte im

absoluten Massstab. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Vergleicht man (14) mit (9), so stellt man eine wesentliche Vereinfachung fest, die bei der praktischen Anwendung der Formeln sehr ins Gewicht fällt. Nach der Methode von Kratky *et al.*, Gleichung (9), müssen für jeden Messpunkt  $r$  zwei Integrale ausgewertet werden, nach der hier beschriebenen Methode, Gleichung (14), dagegen jeweils nur ein Integral.

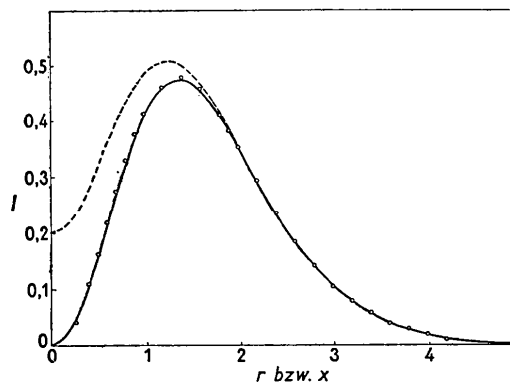


Fig. 6. Entzerrung der Kurve  $\bar{I}(x)$ .

-----: verzerrte Kurve  $\bar{I}(x) = 1,32 (\exp[-\frac{1}{2}x^2] - 0,799 \exp[-x^2])$ .  
 ———: unverzerrte Kurve  $I(r) = \exp[-\frac{1}{2}x^2] - \exp[-x^2]$ .  
 ○○○○: Messpunkte des graphischen Entzerrungsverfahrens.

Auch für photographische Kleinwinkelaufnahmen dürfte diese Methode von Nutzen sein. Im allgemeinen wird man zwar keinen Photometerspalt der Länge  $2k$  benutzen können, da dieser Spalt über Schwärzungen integriert, die nicht mehr proportional der Intensität der Röntgenstrahlen sind. Für diesen Fall liesse sich jedoch leicht ein spaltförmiger Primärstrahl herstellen, der direkt die Intensitätsverteilung  $F(t)$  des Bildes 5 mit der Bedingung  $k = 0,36l$  besitzt. Zusammen mit dem im ersten Abschnitt beschriebenen Gerät wird so die Auswertung solcher Aufnahmen in kürzerer Zeit durchgeführt werden können als bisher.

Literaturverzeichnis

GUINIER, A. & FOURNET, G. (1947). *J. Phys. Radium*, **8**, 345.  
 KRATKY, O. (1954). *Z. Elektrochem.* **58**, 49.  
 KRATKY, O. (1955). *Kolloidzshr.* **144**, 110.  
 KRATKY, O. & SEKORA, A. (1954). *Mh. Chem.* **85**, 660.  
 KRATKY, O., POROD, G. & KAHOVEC, L. (1951). *Z. Elektrochem.* **55**, 53.