

## Die 'Diffraction Pattern' des Idealkristalls für Röntgenstrahlinterferenzen im Bragg-Fall

VON R. BUCKSCH

AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt-Niederrad, Goldsteinstr. 235, Deutschland

J. OTTO UND M. RENNINGER

Kristallographisches Institut der Universität Marburg, Gutenbergstr. 18, Deutschland

(Eingegangen am 30. August 1965 und wiedereingereicht am 3. August 1966)

An interpretation of a formula given by Cole and Stemple for the diffraction pattern of non-centrosymmetric perfect crystals in the Bragg case is suggested. Interesting features are the agreement of the shape of the diffraction pattern with Friedel's law whereas the peak height shows no such agreement. The latter is different for  $h$  and  $\bar{h}$  reflexions. It depends on whether the planes of the centres of the absorbing matter (the matter providing the imaginary part of the scattering amplitude) lie in that half space between neighbouring net planes which is reached by the nodal planes of the electric field. If this condition is met by the  $h$  reflexion it is not met by the  $\bar{h}$  reflexion and *vice versa*. - The velocity of nodal plane migration (with  $\theta$ ) is coordinated to the relationship between the abscissa of the diffraction pattern maximum and the positional parameter of the above mentioned plane of absorbing centres. This rate is infinite at the limits of the Darwin-Ewald-range of total reflexion and is a minimum in the middle of that range.

Tables of the diffraction pattern and its self-convolution have been compiled with the aid of an IBM computer for a selection of parameter combinations for both the polar and non-polar cases. These tables or their computing programs (Fortran IV) are available to those interested.

Ursprünglicher Anlass vorliegender Mitteilung war der Plan, die elektronisch berechnete diffraction pattern\* (d.p.) (Prins-Kohler-Kurve), die Winkelabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten  $R$  der reflektierten Leistung  $P_h$ , bezogen auf die auftreffende  $P_0$  bei Reflexion an einem Idealkristall im Braggfall für eine monochromatische ebene Primärwelle mit Faltungsquadrat für ein Skelett von Parametern  $g$  und  $\kappa$  (Zachariasen, 1945) durch Tabellen praktischem Gebrauch zugänglich zu machen. Wegen der zunehmend verbreiteten Verfügbarkeit von Elektronenrechnern erscheint Veröffentlichung dieser Tabellen inzwischen entbehrlich,† und wir ersetzen sie durch den Hinweis, dass dieselben, oder ihre Programmierungs-Grundlagen (Fortran IV) Interessenten zur Verfügung stehen. Ihre Vorbereitung jedoch hatte zu einer Reihe von Überlegungen und Folgerungen geführt, die allgemein interessieren könnten und daher kurz mitgeteilt werden.

Angeregt wurden die Gedankengänge durch eine Arbeit von Cole & Stemple (1962) mit Rechnungen zum Einfluss der Absorption auf die Röntgeninterferenzen polarer Kristalle. Während die üblicherweise benutzten, auf Prins (1930) und Miller (1935) zurückgehenden Ausdrücke für die d.p. nur für Interferenzen an zentrosymmetrischen (bzw. besser: an 'unpolaren'

Netzebenen, auch von nicht-zentrosymmetrischen) Kristallen gelten, geben Cole & Stemple für die diffraction pattern im allgemeinen – übrigens bereits von der allgemeinen dynamischen Theorie für absorbierende Kristalle von Kohler (1933) erfassten – Fall die bequem numerischer Berechnung zugänglichen Ausdrücke:

$$R = \frac{P_h}{P_0} = \frac{1 + \kappa^2 + 2s}{\sqrt{(1 - \kappa^2)^2 + 4p^2}} (L - \sqrt{L^2 - 1}), \quad (1a)$$

wobei:

$$L = \frac{1}{\sqrt{(1 - \kappa^2)^2 + 4p^2}} \times (y^2 + g^2 + \sqrt{(y^2 - g^2 - 1 + \kappa^2)^2 + 4(gy - p)^2}). \quad (1b)$$

Die Nomenklatur ist im wesentlichen die Zachariasensche (1945).  $y$  ist die Winkel-Variable, so normiert (Renninger, 1934), dass die Grenzen des Darwin-Ewald'schen Totalreflexionsbereichs bei  $y = \pm 1$  liegen:

$$y = \frac{1 - b}{2\sqrt{|b|}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{|\psi'_0|}{|\psi'_h|} \times \left[ \frac{2b}{1 - b} \cdot \frac{\sin 2\theta_B}{\psi'_0} (\theta - \theta_B) - 1 \right].$$

Ausserdem bedeutet:  $b = \gamma_0/\gamma_h$ , wobei  $\gamma_0$  und  $\gamma_h$  Richtungscosinus von Primär- und Interferenzwelle, ferner:

$$g = \frac{1 - b}{2\sqrt{|b|}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{\psi''_0}{|\psi''_h|}, \quad \kappa = \frac{|\psi''_h|}{|\psi'_h|}.$$

Hierbei ist  $K$  der Polarisationsfaktor, 1, bzw.  $\cos 2\theta$  für die beiden Schwingungsrichtungen senkrecht und

\* Der englische Ausdruck *diffraction pattern* hat im allgemeinen die Bedeutung 'Beugungsmuster', 'Beugungsfigur'. Da er im vorliegenden Fall eine *Kurve* meint, haben wir uns entschieden, ihn als Fremdwort beizubehalten, und zwar als Femininum.

† Zumal während der Zeit ihrer Vorbereitung eine solche Tabellierung mit Veröffentlichung wenigstens der Integralwerte über die d.p.'s (integrated reflexion) von anderer Seite erfolgt ist (De Marco & Weiss, 1965).

parallel zur Einfallsebene.  $\psi'_h$  ist der nur von den Realteilen,  $\psi''_h$  der nur von den Imaginärteilen der Atomfaktoren gelieferte Beitrag zur Streuamplitude  $\psi_h = \psi'_h + i\psi''_h$ .  $\psi'_h$  und  $\psi''_h$  lassen sich auffassen als die phasenrichtig zusammengefassten Real- und Imaginär-Streubeiträge aller Gitteratome. Beide sind ihrerseits noch komplex, jedoch nur aufgrund der räumlichen Anordnung, nicht der Absorption. Ihre Real- und Imaginärteile werden durch die Indizes  $r$  und  $i$  gekennzeichnet. Die Streuamplituden in Vorwärtsrichtung haben den Index 0 statt  $h$ .

Die für 'polare' Netzebenen neu hinzukommenden Parameter sind:

$$p = \frac{(\psi'_h)_r(\psi''_h)_r + (\psi'_h)_i(\psi''_h)_i}{|\psi'_h|^2},$$

$$s = \frac{(\psi'_h)_i(\psi''_h)_r - (\psi'_h)_r(\psi''_h)_i}{|\psi'_h|^2}.$$

Der Parameter  $\kappa$  ist nicht völlig identisch mit dem gleichnamigen Zachariasenschen. Er enthält die *Absolutbeträge* der Streuamplituden, nicht diese selbst, und ist daher wesentlich positiv. Die Möglichkeit, negativ zu werden, ist auf  $p$  übergegangen. In der komplexen Zahlenebene schliessen  $\psi'_h$  und  $\psi''_h$  einen Phasenwinkel  $\varphi_h$  ein (er sei positiv gerechnet von  $\psi'_h$  nach  $\psi''_h$ ). Die Strukturfaktor-Bezugsebene werde so gewählt, dass  $\psi'_h$  rein positiv reell [Fig. 1(a)]. Dann ist:

$$(\psi'_h)_r = |\psi'_h|, \quad (\psi'_h)_i = 0$$

$$(\psi''_h)_r = |\psi''_h| \cos \varphi_h, \quad (\psi''_h)_i = |\psi''_h| \sin \varphi_h.$$

Und es wird:

$$p = \kappa \cos \varphi_h, \quad s = -\kappa \sin \varphi_h, \quad p^2 + s^2 = \kappa^2.$$

$p$  und  $s$  sind also nicht unabhängig voneinander, von ihrem Vorzeichen abgesehen.

Für  $p = \kappa$  ( $s = 0$ ) geht der Ausdruck (1) in den für den 'nichtpolaren' Fall vertrauten\* über:

$$R = L - \sqrt{L^2 - 1}, \quad (2a)$$

wobei:

$$L = \frac{1}{1 + \kappa^2}$$

$$(y^2 + g^2 + \sqrt{(y^2 - g^2 - 1 + \kappa^2)^2 + 4(gy - \kappa)^2}), \quad (2b)$$

Interessiert man sich für eine spezielle Interferenz-Ordnung  $h$  ( $h, k, l$ ), so lässt sich im Raum zwischen zwei benachbarten Netzebenen die real und die imaginär streuende Materie in je einer fiktiven 'Schwerpunkts-ebene' zusammengefasst denken [Fig. 1(b)]. Der Gitterparameter der ersteren ist bei unserer Wahl der Strukturfaktor-Bezugsebene null, derjenige der letzteren sei  $x$ , und damit der Phasenwinkel  $\varphi_h = 2\pi x$ .

Fig. 2 und 3 geben eine Anzahl von Kurven-Beispielen zur Veranschaulichung der Abhängigkeit ihrer

Form von den Parametern  $g$ ,  $\kappa$ ,  $p$  und  $s$ . Fig. 2 eine Übersicht über ihre Variationen mit  $g$  und  $\kappa$  beim 'nichtpolaren' Fall  $p = \kappa$ . Fig. 3 einige Beispiele für den 'polaren' Fall bei festgehaltenem  $g$  ( $= -0,1$ ) und  $\kappa$  ( $= -g$  und  $-g/2$ ).

Bei Fig. 2 sind bemerkenswert u.a. die folgenden beiden Tatsachen:

(1) Die charakteristische Prins-Kohlersche Unsymmetrie ist umso stärker, je kleiner der Unterschied zwischen  $|g|$  und  $\kappa$ , d.h. zwischen der imaginären Streuamplitude nach vorwärts und derjenigen in Interferenzrichtung. Für  $\kappa = -g$  bleibt durchweg (bei  $y = -1$ ) eine 'Ecke' des Totalreflexionsbereichs der Darwin-Ewald-Kurve erhalten.  $\kappa = -g$  bedeutet ja den in der Natur niemals völlig realisierten Fall, dass die gesamte absorbierende Materie in Netzebenen verschwindender Dicke konzentriert ist. Hierzu gehört auch das von Ewald in seiner ursprünglichen Theorie vorausgesetzte Modell eines Gitters aus punktförmigen Dipolen (ohne Temperaturbewegung).

(2) Für kleine  $g$ - und  $\kappa$ -Werte (die in den praktisch vorkommenden Fällen fast durchweg gegeben sind) gehen die Randgebiete der d.p. asymptotisch von unten her in die Darwin-Kurve über. Aber diesem Verlauf überlagert sich eine Anhebung, die allerdings erst bei den Kurven  $|g|$  und  $\kappa > 0,5$  hervortritt. Dieser durchaus reelle Effekt wäre aber vielleicht zutreffender als 'Verbreiterung' statt als 'Erhöhung' zu bezeichnen, und damit als Annäherung der Reflexionseigenschaften stark absorbierender Kristalle an diejenigen des Mosaikkristalls. Fig. 3(a) und (b) lässt erkennen, dass der Kurventyp für 'polare' Reflexionen in wesentlichen Punkten neue Züge aufweist gegenüber demjenigen für 'unpolare': Mit abnehmendem  $p/\kappa$  rückt das Maximum nach der Mitte, seine Höhe – nicht aber die Kurven-Form! – unterscheidet sich ebenso wie alle Ordinatenwerte für die beiden bei vorgegebenem  $p$  möglichen Vorzeichen von  $s$  um den Faktor

$$\frac{1 + \kappa^2 - 2|s|}{1 + \kappa^2 + 2|s|}.$$

$s$  ist immer entgegengesetzt gleich gross für die  $h$ - und die  $\bar{h}$ -Reflexion. Ferner stellt man fest, dass für  $\kappa =$

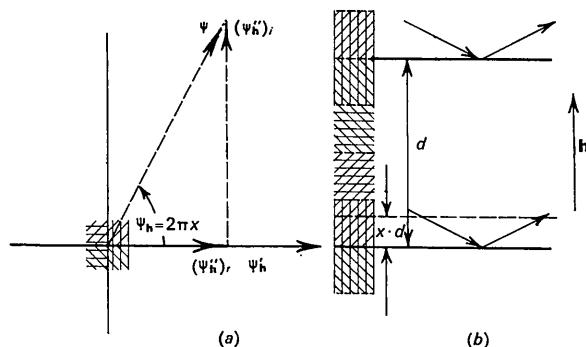


Fig. 1. Real- und Imaginärteile ('Schwerpunkts'-Lagen) (a) der Streuamplitude in der komplexen Zahlenebene, (b) der reell und der imaginär streuenden Materie im Gitter. Schraffur: |||||:  $p > 0$ ; ≡:  $p < 0$ ; //:  $s > 0$ ; \\\:  $s < 0$ .

\* Erstmals bei Miller (1935). Identisch mit dem Ausdruck (3.190) bei Zachariasen (1945), bis auf kleine Abweichungen, die durch dort etwas inkonsequente Vernachlässigung der Quadrate von  $\kappa$  bedingt sind.

— $g$  die Kurven bei positivem  $s$  die Höhe 1 haben, also eine einzelne Primärriechung mit Totalreflexion wie im unpolaren Fall, zwar nicht mehr bei  $y = -1$ , sondern  $y = p/g$ . Jedoch besteht dieses Totalreflexionsmaximum nicht mehr in einer scharfen Ecke, sondern in einem

tatsächlichen, mit abnehmendem  $|p|$  sich verbreiternden, Maximum.

Die Bemühung um ein physikalisch anschauliches Verständnis der verschiedenen phänomenologischen Tatsachen führten zur Definition eines vereinfachten

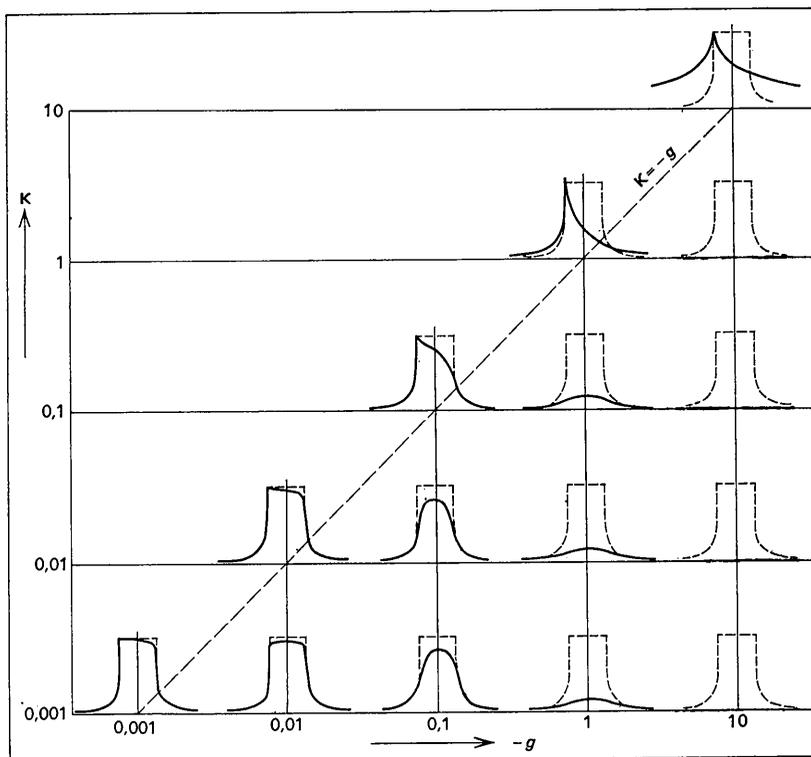


Fig. 2. Übersicht über die Variation der Kurvenform mit  $g$  und  $\kappa$  im 'nichtpolaren' (u.a. zentrosymmetrischen) Fall.

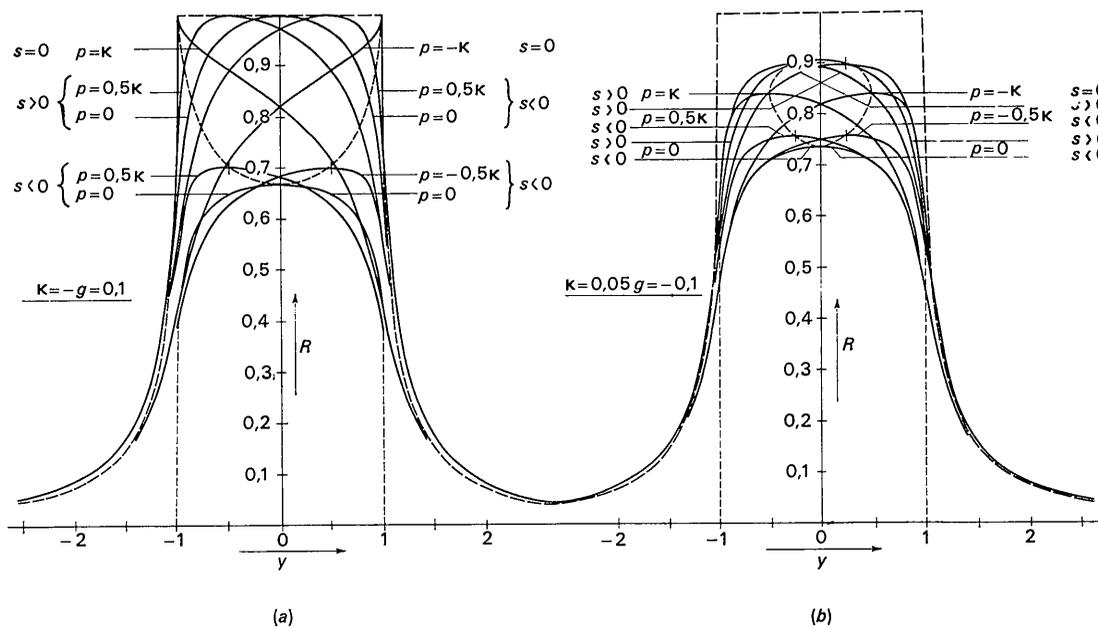


Fig. 3. Kurven-Beispiele für verschiedene Parameter (a)  $\kappa = -g = 0,1$ ; (b)  $\kappa = -g/2 = 0,05$ . ----- Grenzkurven für  $R_{\max}$ . ——— Darwin-Kurve.

Kristallmodells: Die beiden Komponenten  $\psi'_h$  und  $\psi''_h$  der Streuamplitude seien auf zwei verschiedene räumlich getrennte Atomsorten 1 und 2 aufgeteilt gedacht, eine nicht absorbierende, nur reell, und eine absorbierende nur imaginär streuende. Diese Teil-Streuamplituden sind dann:

$$\begin{aligned}\psi'_{h1} &= \psi_{h1}, & \psi''_{h1} &= 0 \\ i\psi'_{h2} &= \psi_{h2}, & \psi''_{h2} &= 0.\end{aligned}$$

Macht man wie zuvor den Strukturfaktor  $\psi'_h$  rein reell, d.h. legt man die Atomsorte 1 in die Bezugsebene, 2 in die Ebene mit Parameter  $x$ , so wird:

$$\begin{aligned}\psi'_h &= |\psi'_h| = \psi'_{h1}, \\ \psi''_h &= |\psi''_h| \exp(i\varphi_h) = |\psi''_h| \exp(2\pi i x).\end{aligned}$$

Auch für dieses spezielle Modell passt Fig. 1. Nur sind die 'Schwerpunktsebenen' jetzt mit ausschliesslich reell, bzw. imaginär streuender Materie besetzt zu denken. Die Vorzeichen von  $s$  und  $p$  in Abhängigkeit von  $\varphi_h$  und  $x$  sind durch Schraffur angedeutet:  $p$  ist positiv für  $\varphi_h$  zwischen  $-\pi/2$  und  $+\pi/2$ ,  $x$  zwischen  $-\frac{1}{4}$  und  $+\frac{1}{4}$ ,  $s$  für  $\varphi_h > \pi$ ,  $x > \frac{1}{2}$ .

Die Frage nach der physikalischen Bedeutung des Auftretens von Totalreflexion, immer  $\kappa = -g$ , ganz ebenso wie bei Fehlen von Absorption, beantwortet sich nun so: Wenn die absorbierende Materie ohne Einfluss auf den Streuvorgang sein soll, d.h. so gut wie 'nicht existent', dann muss sie in Raumgebieten konzentriert sein, in welchen bei der vorgegebenen Primärstrahlrichtung ( $y$ ) die elektrische Feldstärke zu keinem Zeitpunkt von Null verschieden ist, d.h. in den Knotenebenen des Interferenz-Wellenfeldes.\* Diese wandern nun bekanntlich entgegen dem Vektor  $\mathbf{h}$  über den halben Netzebenenabstand (d.h. von  $x=0$  bis  $x=-\frac{1}{2}$ ), wenn die Primärstrahlrichtung den Bereich von  $y = -1$  bis  $+1$  durchläuft. Der andere Halbraum ( $x=0$  bis  $+\frac{1}{2}$ ), wird von den Knotenebenen nicht erreicht. Er dagegen wird überstrichen und der erstere ausgelassen bei Reflexion von der entgegengesetzten Seite, d.h. Interferenz  $\bar{\mathbf{h}}$  anstelle von  $\mathbf{h}$ . Jedenfalls aber gibt es für jedes  $|y| < 1$  (jede Einfallsrichtung innerhalb des Darwin-Ewaldschen-Totalreflexionsbereichs) eine Ebene, in welche man die absorbierende Atomsorte 2 hineinpacken kann, ohne das Interferenz-Wellenfeld irgendwie zu stören, oder umgekehrt: Für jeden Parameter  $x > \frac{1}{2}$  der Atomsorte 2 gibt es eine Primärstrahlrichtung, bei der Totalreflexion eintritt. Keine solche Richtung gibt es für  $x < \frac{1}{2}$ , in Übereinstimmung mit der Formel, die für negative  $s$  Maximalhöhen  $< 1$  liefert [Fig. 2(b)]. Die Rechnung ergibt ferner, dass das Totalreflexions-Maximum der Kurven  $\kappa = |g|$  jeweils bei  $y = p/g$  liegt, also überallhin zwischen  $y = -1$  und  $+1$  kommen kann, abweichend von den bisher fast ausschliesslich diskutierten und beobachteten Fällen, wo es sich links befindet (Fig. 2). Rechts ist es, wenn  $x$  zwischen  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{3}{4}$ ,  $\varphi_h$  also zwischen  $\pi$  und  $3\pi/2$ . Ist

\* Bei absorbierenden Kristallen handelt es sich natürlich im allgemeinen nicht um 'Knotenebenen' im strengen Sinn, sondern um Ebenen minimaler Feldstärken-Amplitude.

$x$  genau  $\frac{1}{2}$ , so haben wir wieder einen 'unpolaren' Fall, jedoch eine von der vertrauten abweichende Art unpolarer Netzebenen (oder Symmetriezentren): 'Schwerpunktsebene', der absorbierenden und der nichtabsorbierenden Materie um  $d/2$  getrennt. Die d.p. bei solcher Materieverteilung ist spiegelbildlich zu der gewöhnlichen, wo die beiden Schwerpunktsebenen zusammenfallen. Für  $g = -\kappa$ , unseren Grenzfall ('plattgewalzter' Netzebenen), hat sie ihre Totalreflexions-Spitze bei  $y = +1$ . Dieser Fall ist von Zachariasen (1945) bereits als prinzipiell möglich erwähnt und von Borrmann (1964) qualitativ diskutiert worden. – Die d.p.'s mit entgegengesetzt gleichem  $p$  sind auch in dem Übergangsbereich zwischen den 'unpolaren' Extremfällen, d.h. bei beliebigen  $x$ -Werten spiegelbildlich zueinander.

Die auffällige Tatsache, dass das Totalreflexions-Maximum der Kurven  $\kappa = |g|$ , in den unpolaren Extremfällen eine scharfe Spitze, mit abnehmendem  $p$  immer flacher wird, ist ein Hinweis darauf, dass die Einfallsrichtung, bei welcher Totalreflexion eintritt, umso schärfer festgelegt erscheint, je weiter sie von der Kurvenmitte entfernt liegt. Und dies wiederum führt zum Schluss, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Knotenebenen  $\dot{x}_\kappa$  nicht proportional der Drehgeschwindigkeit der Primärstrahlrichtung,  $\dot{y}$  sein kann, dass vielmehr  $dx_\kappa/dy$  nach den Grenzen  $y = \pm 1$  hin sehr stark zunehmen muss. Diese Wanderungsgeschwindigkeit errechnet sich sehr einfach auf Grund der bereits diskutierten Tatsache, dass bei der dem Totalreflexions-Maximum entsprechenden Einfallsrichtung  $y_M$  die Knotenebene in die Ebene der absorbierenden Atomsorte 2 fällt. Es ergibt sich:

$$\frac{dx_\kappa}{dy} = \frac{1}{2\pi\sqrt{1-y^2}}.$$

Fig. 4 zeigt den damit bestimmten Verlauf der Wanderungsgeschwindigkeit der Knotenebenen. Sie wird  $\infty$  an den Grenzen  $y = \pm 1$ , während sie bei  $y = 0$  den Wert  $\frac{1}{2}\pi$  hat. Der Mittelwert ist  $0,25$  [ $(\Delta y = 2) \equiv (\Delta x_\kappa = 0,5)$ ].

Der Faktor

$$\frac{1 + \kappa^2 - 2|s|}{1 + \kappa^2 + 2|s|},$$

um den sich die Kurvenhöhen für beide Vorzeichen

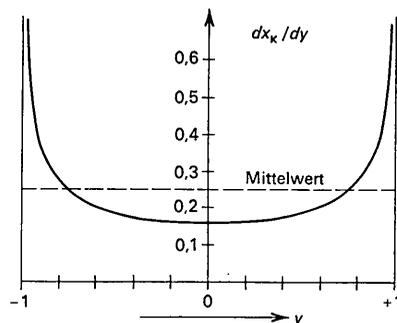


Fig. 4. Wanderungsgeschwindigkeit der Knotenebenen.

von  $s$  unterscheiden, hat bei  $|s| = \kappa$  (d.h.  $p=0$ ,  $y_M=0$ ) ein Minimum der Höhe  $[(1-\kappa)/(1+\kappa)]^2$  und steigt nach den Grenzen  $s=0$  ( $|p|=\kappa$ ) hin auf den Wert 1 an. Zur Frage der praktischen Beobachtbarkeit von Fällen, wo das Maximum der d.p. auf der Seite positiver  $y$  liegt, kann z.B. auf die (222)-Interferenz von Kristallen des Zinkblende-Typs hingewiesen werden, bei Verwendung von Wellenlängen, die *zwischen* den Absorptionskanten beider Atomsorten liegen, sodass diese sehr verschieden stark absorbieren. Ihre zu (111) parallelen Ebenen liegen dann für (222) gerade um  $d/2$  getrennt, die eine stärker *absorbierend*, die andere mit stärkerer *Real*-Streuung, womit die Voraussetzungen für eine zur üblichen inverse Kurven-Asymmetrie gegeben wären. Ein weiteres Beispiel, für welches ähnliche Verhältnisse zutreffen, gibt Cowley (1964) mit der (222)-Interferenz von Calcit, wo die Ca-Atome und die  $\text{CO}_3$ -Gruppen in um  $d/2$  getrennten Ebenen liegen. Cowley bestätigt sogar, allerdings im Transmissions-Fall, experimentell

für diese Interferenz die analog zu erwartende Inversion der Hell-Dunkel-Asymmetrie des  $R_0$ -Reflexes.

Die Verfasser haben zu danken der Direktion des AEG-Forschungsinstituts Frankfurt-Niederrad für die Möglichkeit zur Benutzung der dortigen Rechenanlage IBM 7040.

#### Literatur

- BORRMANN, G. (1964). *Z. Kristallogr.* **120**, 143.  
 COLE, H. & STEMPEL, N. R. (1962). *J. appl. Phys.* **33**, 2227.  
 COWLEY, J. M. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 33.  
 DE MARCO, J. J. & WEISS, R. J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 68.  
 KOHLER, M. (1933). *Ann. Phys. Lpz.* **18**, 265.  
 MILLER, F. (1935). *Phys. Rev.* **47**, 209.  
 PRINS, A. A. (1930). *Z. Phys.* **63**, 477.  
 RENNINGER, M. (1934). *Z. Kristallogr.* **89**, 344.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1945). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. New York: John Wiley.

*Acta Cryst.* (1967). **23**, 511

### Bias, Feedback and Reliability in Isomorphous Phase Analysis

BY RICHARD E. DICKERSON, MARY L. KOPKA, JOAN C. VARNUM AND JON E. WEINZIERL

*Gates and Crellin Laboratories of Chemistry\**, California Institute of Technology, Pasadena, California, U.S.A.

(Received 2 December 1966)

The effect of assumed structural information about heavy atom sites on subsequent difference Fourier maps in the multiple isomorphous replacement phase analysis method is studied. Examples of good and bad derivatives of horse heart cytochrome C are used to illustrate the effect of the introduction of spurious derivatives into a phase analysis. Various means of discriminating between valid and invalid derivatives are compared, and suggested minimum standards for publication of a low resolution structure analysis are presented.

#### Introduction

In a conventional crystal structure analysis carried out at atomic resolution ( $d_{\min} = \lambda/s_{\max} = \lambda/2 \sin \theta = 0.771 \text{ \AA}$  for Cu  $K\alpha$ ), the test of the final structure is the degree to which the structure factors calculated from the model agree with those actually observed. The course of analysis – the manner in which the model is obtained – is relatively unimportant. Electron density maps are ultimately more for display than for illumination, and their interpretation is seldom in doubt.

A much different situation prevails in macromolecular structure analysis using multiple isomorphous replacement methods at resolutions short of the atomic level. Here individual atomic positions cannot be found, and the electron density map itself is the sole end product. This map must then be interpreted in terms of a sensible structure, and it becomes vital that the investigator should know exactly how accurate his map is

One of the characteristics of Fourier series which makes Fourier refinement possible in small structures is the feedback property – the property that once an atom is put into the structure factor calculation and made to contribute to the phases (or signs), the atom persists in subsequent electron density maps. The degree and kind of persistence offers a clue as to whether it was put in correctly or not. In a certain sense the phases are *more* important than the amplitudes. Trial phases used with true amplitudes will, under favorable conditions, give a structure intermediate between trial and true structure. Trial phases with unit or random amplitudes will often give the trial model back again. If the trial model is so incorrect that the measured amplitudes are essentially random for this model, then the resulting electron density map can reproduce the false model and create a false impression of correctness. The saving factor is that observed and calculated amplitudes will disagree and the false model can be recognized for what it is. It is this last check which is lacking in low resolution protein or macromolecular structure analyses.

\* Contribution No. 3458 from the Gates and Crellin Laboratories of Chemistry.