Monatshefte für Chemie 103, 1691—1694 (1972)

Eliminierung der Kollimationseinflüsse bei Röntgenkleinwinkelstreukurven

Kurze Mitteilung

Von

O. Glatter

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz und dem Institut für Röntgenfeinstrukturforschung Graz, A-8010 Graz

(Eingegangen am 13. Juli 1972)

Collimation Error Correction for X-Ray Small Angle Scattering

A new iterative procedure for desmearing of X-Ray Small Angle data is presented. There are no restrictions to special types of scattering curves or to the intensity distributions of the primary beam. The procedure gives a "Weighted Least Squares" approximation to the experimental data. There is no need of "smoothing" these data. The termination error is negligible.

Es wird ein neues iteratives Verfahren zur Entschmierung von Röntgenkleinwinkelaufnahmen vorgestellt, das universell verwendbar ist. Es werden keine Voraussetzungen an die spezielle Form der Streukurve oder der Spaltbelegungsfunktionen gemacht. Das Verfahren arbeitet mit einer „Weighted Least Squares"- Approximation der Meßpunkte und strenger Konvergenzkontrolle. Eine vorhergehende Glättung der Meßdaten ist nicht erforderlich. Der Abbruchfehler infolge des endlichen Meßbereichs ist vernachlässigbar klein.

Einleitung

Das Röntgenkleinwinkelverfahren gewinnt im Bereich des Studiums der Makromoleküle und Kolloide rasch an Bedeutung. Eine einzigartige Stellung hat es beim Studium der gelösten biologisch interessanten Makromoleküle, weil es hier viel detailliertere und genauere Aussagen machen kann als alle anderen Verfahren. Allerdings ist die experimentell erhaltene Streukurve durch Kollimationseinflüsse erheblich verfälscht und in dieser Form wenig aufschlußreich. Entscheidend ist es daher, die Kollimationseinflüsse zu eliminieren. Die vorliegende Arbeit hat dieses Thema zum Gegenstand.

Das Problem besteht erstens in der Lösung der zugehörigen Integralgleichung (1), die die mathematische Beschreibung des Kollimationseffektes darstellt. Damit verbunden ist der stets vorhandene Abbruchfehler durch den endlichen Meßbereich. Dieser Abbruchfehler kann nie völlig beseitigt werden. Er soll aber so klein gehalten werden, daß er vernachlässigt werden kann.

Zweitens besteht das Problem der Datenapproximation. Die Meßkurven werden an diskreten Stellen mit statistischer Genauigkeit gemessen. Würde man die Meßdaten direkt der Entschmierung unterwerfen, so würden die statistischen Schwankungen stark verstärkt in der Lösungskurve aufscheinen, falls eine Lösung der Integralgleichung überhaupt noch möglich ist. Es muß also durch die Meßpunkte eine „glatte" Kurve gelegt werden. Eine Bedingung dabei ist, daß dies nach einem „Weighted Least Squares"-Verfahren geschehen soll, da dadurch eine Gewichtung der einzelnen Meßpunkte nach ihrer jeweiligen Meßgenauigkeit möglich ist. Andererseits muß jedoch noch eine zweite Bedingung angegeben werden, die den Grad der Glattheit der Approximationskurve bestimmt.

Von den bisher hauptsächlich verwendeten Verfahren zur Entschmierung[1–11] ist hier besonders das Verfahren von *Schelten* und *Hoßfeld*[10] zu nennen, das einen entscheidenden Fortschritt brachte. Hier wird die zweite Ableitung der Approximationskurve minimalisiert. Dies führt daher zu sehr glatten Approximationskurven. Allerdings erweist sich diese Nebenbedingung im Bereich starker Krümmungen der Meßkurve als zu stark. Es werden nicht nur die statistischen Schwankungen geglättet, sondern auch die Meßkurve, was zu einer schwer kontrollierbaren Verfälschung des Streumassenradius führen kann.

Das hier vorgestellte Verfahren arbeitet mit einer impliziten Glättung, d. h. es wird im Verlauf des iterativen Lösungsprozesses eine Verstärkung der statistischen Schwankungen verhindert, wobei der Grad der Glättung einerseits von einem frei wählbaren Parameter und andererseits von der Größe des Meßfehlers abhängt. In Gebieten mit großem Meßfehler nimmt der Glättungseffekt zu.

Methode

Bereits *Lake*[6] hat die Möglichkeit einer iterativen Lösung der Integralgleichung (1) gezeigt.

$$I_s(m) = \int\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{P}(t) \cdot \mathrm{Q}(x) \cdot I\left(\sqrt{(m-x)^2 + t^2}\right) \mathrm{d}\,x \cdot \mathrm{d}\,t \qquad (1)$$

Diese Gleichung ist die mathematische Darstellung des Verschmierungseffektes.

Wie bei *Lake* wird — im Prinzip — die verschmierte Streukurve als erste Näherung (I_T) angenommen. Diese Kurve wird dann verschmiert

(I_{TS}) und die gewichteten Abweichungen von der wirklich gemessenen verschmierten Streukurve (I_M) bestimmt.

$$\mathrm{CORR}\,(m_i) = [I_M(m_i) - I_{TS}(m_i)]^2 \,/\, W(m_i)^2 \cdot I_M(m_i)^2 \tag{2}$$

$W(m_i)$ = relativer Fehler des i-ten Meßpunkts in Prozenten.

Die Summe über diese Abweichungsquadrate dient zur Kontrolle der Konvergenz, wobei im wesentlichen eine gleichmäßige Konvergenz gefordert wird. Durch die spezielle Form von CORR(m_i) in (2) ist eine Weighted-Least-Squares-Approximation sichergestellt.

Um eine implizite Glättung zu erhalten und die Konvergenz zu beschleunigen, wird jeder Punktabweichung CORR(m_i) eine Variationsfunktion VAR$_i$ mit endlichem Definitionsbereich zugeordnet. Das heißt, durch die Abweichung CORR(m_i) an der Stelle m_i der verschmierten Kurve wird ein Bereich von m_{i-k} bis m_{i+l} der Testfunktion I_T variiert. Mit J

$$J = k + l + 1, \tag{3}$$

der Definitionsbreite der Variationsfunktion VAR$_i$, ist auch der Glättungsgrad festgelegt. Die Abhängigkeit des Glättungsgrades vom Meßfehler ist durch

$$J = j + W(m_i) \tag{4}$$

gegeben, wobei j ein frei wählbarer Parameter ist.

Der Übergang von der N-ten Näherung $I_{T(N)}$ zur $(N+1)$-ten Näherung $I_{T(N+1)}$ ist gegeben durch

$$I_{T(N+1)}\,(m_i) = I_{T(N)}\,(m_i)\left(1 + \sum_{r=-k}^{l} \frac{\mathrm{VAR}_{i+r}(m_i)}{(j+1)/2}\right) \tag{5}$$

Sinkt dabei ASUM, gegeben durch

$$\mathrm{ASUM} = \sum_i \mathrm{CORR}\,(m_i) \tag{6}$$

unter eine vorgegebene Schranke ε_1, oder wird

$$[\mathrm{ASUM}_{(N)} - \mathrm{ASUM}_{(N+1)}]/\mathrm{ASUM}_{(N)} < \varepsilon_2, \tag{7}$$

so wird die Iteration abgebrochen und die Funktion $I_{T(N+1)}$ stellt die Lösung des Problems dar.

Abbruchfehler

Es ist weiters gelungen, den Abbruchfehler vernachlässigbar klein zu halten. Dies geschieht durch eine entsprechende Extrapolation der Startfunktion $I_{T(1)}$ für die erste Iteration mit nachfolgenden Korrekturen durch eine verlängerte Variationsfunktion.

Numerische Durchführung

Es wurde ein FORTRAN IV-Programm erstellt, das auf sämtliche Besonderheiten bei Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten Rücksicht nimmt.

Ergebnisse

Das Programm ist seit etwa 6 Monaten im Institut für Physik. Chemie der Univ. Graz mit sehr gutem Erfolg in praktischer Erprobung. Auch eine Reihe von Tests mit theoretischen Streukurven wurde durchgeführt, wobei besonders der Glättungseffekt und die Vernachlässigbarkeit der Abbruchfehler untersucht wurden. Diese Testrechnungen verliefen ebenso mit großem Erfolg wie die Kontrollen bezüglich des Streumassenradius. Da das Verfahren weder an spezielle Kurventypen noch an bestimmte experimentelle Voraussetzungen geknüpft ist und die Dateneingabe sehr einfach ist, scheint es als Standardverfahren für die Korrektur des Kollimationseffektes bei Röntgenkleinwinkelstreukurven bestens geeignet.

Eine ausführliche Publikation mit genauer Beschreibung des Rechenprogramms und mit den Ergebnissen der Testrechnungen erscheint an anderem Orte.

Literatur

[1] *A. Guinier* und *G. Fournet*, Small Angle Scattering of X-Rays. New York: Wiley. 1955.
[2] *O. Kratky*, *G. Porod* und *Z. Skala*, Acta Phys. Austriaca **13**, 76 (1960).
[3] *S. Heine* und *J. Roppert*, Acta Phys. Austriaca **15**, 148 (1962).
[4] *P. W. Schmidt*, Acta Cryst. **19**, 938 (1965).
[5] *T. R. Taylor* und *P. W. Schmidt*, Acta Phys. Austriaca **4**, 293 (1967).
[6] *J. A. Lake*, Acta Cryst. **23**, 191 (1967).
[7] *F. Hoßfeld*, Acta Cryst. A **24**, 643 (1968).
[8] *G. R. Strobl*, Acta Cryst. A **26**, 367 (1970).
[9] *G. Damaschun*, *J. J. Müller* und *H. Pürschel*, Acta Cryst. A **27**, 11 (1971).
[10] *J. Schelten* und *F. Hoßfeld*, J. Appl. Cryst. **4**, 210 (1971).
[11] *C. G. Vonk*, J. Appl. Cryst. **4**, 340 (1971).