# Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. I. Méthode Numérique de Déconvolution

PAR D. LOUËR ET D. WEIGEL

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Générale B, 35-Rennes, France

# ET R. LOUBOUTIN

Faculté des Sciences, Centre de Calcul Automatique, 35-Rennes, France

#### (Reçu le 16 septembre 1968)

A new method of correction of X-ray powder diffraction line profiles by deconvolution is being developed. The convolution equation, representing the phenomenon of deformation of a true diffraction line profile, is approached with the help of a quadrature formula by a system of linear equations. The bad conditioning of this system has led to the use of a stabilization method enabling one to obtain a result converging to the true solution which satisfies the physical phenomenon. The quadrature formulae which are used are described. This method has been programmed in FORTRAN II for the IBM 1620.

#### Introduction

Le profil des raies de diffraction des rayons X, que nous appellerons pour simplifier profil de diffraction X, obtenu à l'aide d'un diffractomètre, diffère du profil réel en raison d'aberrations d'ordre géométrique et physique. Ces différents facteurs peuvent provoquer un élargissement et une dissymétrie du profil, ainsi qu'une variation du paramètre de position. Une interprétation mathématique de ces aberrations a été faite par Alexander (1948, 1950) et Wilson (1964).

Jones (1938) a montré que le phénomène de déformation d'un profil était représenté par un produit de convolution:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy .$$
 (1)

L'équation (1), qui est une équation de Fredholm de première espèce, signifie que le facteur instrumental g(x) dû aux aberrations, transforme un profil de diffraction X réel f(x) en un profil h(x) obtenu expérimentalement. La variable x et la variable auxiliaire y, qui servent à définir la position angulaire de chaque point des profils, ont les mêmes dimensions que  $2\theta$ ,  $\theta$  étant l'angle de Bragg. La fonction g(x), qui est positive, peut être obtenue à l'aide d'un échantillon bien cristallisé, sans distorsion, dont le profil vrai est une fonction de Bragg; or le profil enregistré g(x) pour une réflexion donnée présente une certaine largeur, en raison des diverses aberrations du diffractomètre. Une évaluation séparée de toutes les aberrations reliées à la variance, permet aussi de définir le profil g(x) et même celui de f(x), en retranchant de la variance, déterminée à partir du profil expérimental h(x), les variances correspondant à toutes les aberrations (Tournarie, 1956; Wilson, 1964). C'est là une première méthode, qui permet d'éliminer l'effet instrumental.

Des problèmes analogues, représentés par l'équation (1), se rencontrent dans d'autres domaines de la phy-

sique: spectroscopie, radioastronomie, etc. (van Cittert, 1931; Burger & van Cittert, 1932; van de Hulst, 1941; Bracewell & Roberts, 1954; Sakaï, 1962; Rollet & Higgs, 1962). En ce qui concerne la correction des profils de diffraction X, plusieurs auteurs ont proposé ou amélioré une méthode pour obtenir le profil vrai f(x). Paterson (1950) utilise une méthode de relaxation dont la programmation pour un ordinateur est difficile. Plusieurs auteurs obtiennent le profil vrai par une analyse de Fourier des fonctions f(x) et g(x). La méthode proposée par Shull (1946) n'utilise que la fonction cosinus intégral, ce qui restreint son application aux profils symétriques, tels que ceux correspondant à des fonctions de Gauss. En utilisant la forme exponentielle des transformées de Fourier, la méthode de Stokes (1948) s'applique aussi bien aux profils symétriques que dissymétriques. Kukol (1964) propose une estimation plus précise des coefficients de Fourier par l'emploi d'une formule de quadrature. Porteus (1962) a appliqué les méthodes de la théorie de l'information à l'analyse de Fourier des profils, afin de déterminer l'erreur optimale. L'utilisation de l'analyse de Fourier des profils est délicate. De nombreuses études ont été faites sur l'influence de certaines erreurs systématiques (bruit de fond, effet de troncature, pas d'intégration) (Tournarie, 1958; Young, Gerdes & Wilson, 1967). Sauder (1966) a montré qu'en remplaçant l'intégrale de convolution par une série infinie on pouvait déconvoluer les profils expérimentaux. Récemment, Ergun (1968) a proposé une méthode directe de déconvolution basée sur la substitution de convolutions successives, dont la mise en application sur ordinateur est aisée et très rapide. Toutefois l'étude mathématique de la convergence de ce procédé itératif n'a pas été faite. Toutes ces méthodes ont amélioré considérablement les procédés de correction introduits par Kochendörfer (1937) et Jones (1938) qui s'intéressaient uniquement à la correction de la largeur du profil. En effet, la largeur (largeur à mi-hauteur ou largeur intégrale) ne suffit pas pour obtenir des informations telles que la répartition des diamètres des particules parallèlement à diverses directions cristallographiques, la caractérisation des désordres planaires, *etc*.

La plupart des méthodes numériques proposées pour résoudre ce type d'équations, ne donnent pas une solution satisfaisante, pour des bornes arbitraires, lorsque h(x) n'est pas définie avec une assez bonne précision. Cette imprécision peut être due, soit à l'erreur expérimentale, soit aux erreurs d'arrondi lorsqu'il s'agit d'une courbe analytique. Il a été montré que lorsque le pas d'interpolation décroît, les solutions obtenues convergent vers la solution exacte, puis s'en écartent rapidement. Plus la précision sur h est faible, plus les solutions approchées se mettent à diverger; d'autre part, le résultat obtenu laisse souvent apparaître des oscillations de petite période et de grande amplitude, n'ayant aucun sens physique. Ces solutions anormales sont dues au mauvais conditionnement de l'équation (1) (Fox & Goodwin, 1953). De telles difficultés peuvent être expliquées à l'aide de l'analyse de Fourier (Rollett & Higgs, 1962). Tournarie (1955; 1958) a montré que l'imprécision expérimentale était due au bruit de fond lié au dispositif de détection, c'est à dire, en définitive, à l'erreur statistique de comptage lorsque cette détection se fait par compteur. Ses travaux ont montré qu'une légère imprécision expérimentale pouvait conduire à des résultats aberrants, sans signification physique.

Nous avons repris l'étude directe de la déconvolution en remplaçant l'équation (1) par un système d'équations linéaires obtenues à l'aide d'une formule de quadrature. Nous avons ensuite résolu ce système linéaire mal conditionné, en appliquant une méthode développée par Phillips (1962) et Tihonov (1963*a*, *b*). Cette méthode, dite de stabilisation, nous donne alors une solution qui converge vers la solution cherchée. C'est cette technique de régularisation de systèmes mal conditionnés que nous avons appliquée à la correction des profils de diffraction X.

#### Méthode numérique de résolution

Au lieu de résoudre l'équation singulière (1) nous définirons un domaine d'intégration, en dehors duquel la fonction g(x) sera considérée comme nulle. On verra dans les articles suivants que les fonctions g(x) correspondant aux expériences de diffraction des rayons X satisfont généralement, en première approximation, à cette définition. Nous considérons donc la fonction g(x-y) de l'équation (1) nulle pour:

$$x-y \leq -a$$
 et  $x-y \geq +a$ ,

c'est à dire pour

$$y \le x - a$$
 et  $y \ge x + a$ .

Nous aurons donc à résoudre l'équation suivante:

$$h(x) = \int_{x-a}^{x+a} f(y)g(x-y)dy,$$
 (2)

où h(x) et g(x) sont des fonctions discrètes connues, c'est à dire des fonctions qui sont définies point par point à l'aide d'un pas, de préférence constant. Il s'agit de déterminer f(x).

La fonction h dépendant linéairement de f, on peut écrire :

$$h = Af, \qquad (3)$$

où A est un opérateur linéaire qui dépend de g. Cet opérateur A est instable. Pour résoudre numériquement l'équation (3) nous allons chercher les valeurs de f(y) pour diverses valeurs de y données avec un pas constant. On approche alors l'intégrale (2) par une formule de quadrature.

Soit A' la matrice de coefficients  $\alpha_{ij}$ , relative à l'opérateur A pour une formule de quadrature donnée (méthode de Simpson par exemple). On obtient ainsi un système linéaire rectangulaire:

$$A'\mathbf{f} = \mathbf{h} ; \qquad (3')$$

**f** étant le vecteur colonne de composantes  $f_j = f(x_j)$ **h** étant le vecteur colonne de composantes  $h_i = h(x_i)$ . Ce système a une infinité de solutions. Il faudra donc en choisir une selon un critère de régularité (Céa, 1968).

Parmi toutes les solutions du système (3') il en existe une et une seule qui minimise une forme quadratique, définie positive, donnée. Nous avons utilisé les deux formes suivantes:

$$\sum_{j=1}^{n} f_j^2 \tag{4}$$

et

$$C_{1\sum_{j=1}^{n-1}} |f_{j+1} - f_{j}|^{2} + C_{2\sum_{j=1}^{n}} f_{j}^{2}, \qquad (4')$$

( $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes positives) la solution  $f^*$  de (3') qui minimise l'expression (4) est approchée par:

$${}^{t}A'A'f^{*} + \varepsilon If^{*} = {}^{t}A'h .$$
<sup>(5)</sup>

La solution  $f^*$  de (3') qui minimise l'expression (4') est approchée par

$$\mathcal{E}A'A'f^* + \mathcal{E}Mf^* = {}^{t}A'h . \tag{5'}$$

Dans les expressions (5) et (5')  ${}^{t}A'$  représente la matrice transposée de A', I est la matrice unité et M la matrice carrée suivante:

L'introduction de cette méthode de stabilisation permet une pondération des erreurs expérimentales. Le paramètre régularisant  $\varepsilon$  étant arbitraire, nous obtiendrons une famille de solutions,  $f_{\varepsilon}^*$ , parmi lesquelles nous devrons choisir la meilleure solution  $f_{\varepsilon}^*$ , correspondant à une valeur optimale de  $\varepsilon$ . On montre que si le paramètre  $\varepsilon$  tend vers zéro avec le pas d'interpolation, la solution  $f_{\varepsilon}^*$  converge vers la solution de l'équation (2), qui traduit le phénomène physique. Mais il est bien évident que l'on ne pourra pas faire tendre  $\varepsilon$  vers zéro, indépendamment du nombre de points d'interpolation utilisés et de l'erreur commise sur le second membre h. La valeur optimale de  $\varepsilon$  doit correspondre à un compromis entre l'instabilité et la précision. Lorsque  $\varepsilon$  tend vers zéro, l'instabilité augmente, mais lorsque  $\varepsilon$  est grand la solution  $f_{\varepsilon}^*$  s'éloigne de la vraie solution  $f_s^*$  de l'équation (2), parce que le système linéaire que l'on résoud diffère davantage du système initial. Phillips (1962), qui étudie des courbes analytiques, propose de sélectionner parmi les fonctions  $f_{\epsilon}^{*}$ , la plus régulière, c'est à dire  $f_s^*$ . Il est certain que dans l'étude des profils de diffraction X, la fonction  $f_s^*$  doit être régulière et ne pas présenter de valeurs négatives. Toutefois, en raison de l'imprécision, parfois importante, existant sur les fonctions h(x) et g(x), et de l'instabilité de l'opérateur A, il sera difficile de remplir simultanément les deux conditions que nous venons d'énoncer, c'est à dire d'obtenir une régularisation parfaite et une précision mathématique en accord avec la précision expérimentale. Nous admettrons donc que la solution sera acceptable lorsque, pour une régularisation satisfaisante du profil  $f_e^*$  obtenu, nous aurons lors de la vérification  $A' f_e^* = h_v$ , des différences entre  $h_v(x_i)$ et  $h(x_i)$  restant dans l'intervalle de confiance correspondant aux valeurs expérimentales  $h(x_i)$ .

### **Considérations pratiques**

Nous avons défini dans le paragraphe précédent la méthode que nous avons utilisée pour l'inversion de la convolution. Pour son application directe nous proposons deux formules de quadrature, qui nous ont donné des résultats satisfaisants.

La première est la formule de Simpson; elle permet de remplacer l'équation (2) par le système d'équations linéaires suivant:

$$h(x_i) = \frac{\theta}{3} [f(x_i - a)g(a) + 4f(x_i - a + \theta)g(a - \theta)$$
  
+ 2f(x\_i - a + 2\theta)g(a - 2\theta) + ...  
+ f(x\_i + a)g(-a)]

où  $\theta$  est le pas d'interpolation choisi:  $\theta = x_{i+1} - x_i$ . Ce système linéaire définit une matrice A' bande rectangulaire.

Le deuxième procédé consiste à interpoler la fonc-

tion f(y) par des fonctions du type  $\frac{\sin \psi_j(y)}{\psi_j(y)}$ :

$$f(y) = \sum_{j} \lambda_{j} \frac{\sin \psi_{j}(y)}{\psi_{j}(y)}$$
(6)

répondant aux conditions suivantes:

$$\begin{cases} \psi_j(y_j) = 0\\ \psi_j(y_i) = K_{ij}\pi \qquad K_{ij} \text{ entier }. \end{cases}$$

Pour définir  $\lambda_j$ , isolons les indices en *j* dans l'expression (6), il vient:

$$f(y_j) = \sum_{i \neq j} \lambda_i \frac{\sin \psi_i(y_j)}{\psi_i(y_j)} + \lambda_j \frac{\sin \psi_j(y_j)}{\psi_j(y_j)} \operatorname{soit} f(y_j) = \lambda_j.$$

Si nous choisissons pour f un pas d'interpolation  $\theta(\theta = y_{j+1} - y_j)$  constant, nous pouvons prendre, par exemple, des fonctions  $\psi_j(y)$  de la forme:

$$\psi_j(y) = (y_j - y) \frac{\pi}{\theta}$$

l'expression (6) devient donc:

$$f(y) = \sum_{j} f(y_{j}) \frac{\sin(y_{j} - y) \frac{\pi}{\theta}}{(y_{j} - y) \frac{\pi}{\theta}}$$

le système d'équations linéaires (3') s'écrit alors:

$$h(x_i) = \sum f(y_j) \int_{x_i-a}^{x_i+a} \frac{\sin(y_j-y)\frac{\pi}{\theta}}{(y_j-y)\frac{\pi}{\theta}} g(x_i-y) dy,$$

nous obtenons ainis une matrice A' pleine rectangulaire, où les coefficients  $\alpha_{ij}$  sont de la forme:

$$\alpha_{ij} = \int_{x_{l-a}}^{x_{i+a}} \frac{\sin(y_j - y) \frac{\pi}{\theta}}{(y_j - y) \frac{\pi}{\theta}} g(x_i - y) dy.$$

En pratique ces coefficients seront calculés à l'aide d'une formule de quadrature ou en utilisant des tables, dans certains cas particuliers.

Pour résoudre les systèmes d'équations linéaires (5) et (5'), dont nous venons de définir les coefficients, nous avons utilisé la méthode de Cholevski (Durand, 1961) et la méthode de Gauss (Durand, 1961). La méthode de Cholevski est la plus avantageuse à cause de sa rapidité, et parce qu'elle restreint la propagation des erreurs d'arrondi. Mais elle ne peut être appliquée que lorsque les matrices  $({}^tA'A' + \varepsilon I)$  et  $({}^tA'A' + \varepsilon M)$  sont définies positives. Dans les autres cas nous utilisons la méthode de Gauss.

Remarque: Au lieu de résoudre le système (3), on peut annuler arbitrairement les valeurs  $f(y_i)$  pour  $y_i$  à l'extérieur de l'intervalle  $[x_1, x_n]$ , l'intervalle  $[x_1, x_n]$  correspondant au domaine de définition de h(x). Ceci revient à dire qu'en dehors de cet intervalle le profil vrai f(y)est assimilé au fond continu expérimental. Le système linéaire obtenu, dans ce cas, n'est plus indéterminé (déterminant  $\neq 0$ ), mais les résultats nous ont montré, lorsqu'une imprécision existe sur le second membre, que cette méthode donne une solution présentant des oscillations de grande amplitude. Là encore nous avons dû appliquer la méthode de stabilisation. Nous avons programmé en langage FORTRAN II pour IBM 1620 tous les calculs qui sont développés dans ce mémoire. Des applications numériques de correction de profil de diffraction X seront publiées ultérieurement.

C'est grâce aux conseils de Monsieur le Professeur Céa, Directeur du Centre de Calcul Automatique de la Faculté des Sciences de Rennes, que nous avons pu mener à bien ce travail: nous lui exprimons ici notre plus vive reconnaissance.

#### Références

- ALEXANDER, L. (1948). J. Appl. Phys. 19, 1068.
- ALEXANDER, L. (1950). J. Appl. Phys. 21, 126.
- BRACEWELL, R. N. & ROBERTS, J. A. (1954). Austr. J. Phys. 7, 615.
- BURGER, H. V. & CITTERT, P. H. VAN (1932). Z. Physik. 79, 722.
- CÉA, J. (1968). Cours d'Anal. Num. 3<sup>e</sup> cycle: Optimisation. Fac. Sci. Rennes.
- CITTERT, P. H. VAN (1931). Z. Physik. 69, 298.
- DURAND, E. (1961). Solution Numérique des Equations Algébriques. 2. Paris: Masson et Cie.
- ERGUN, S. (1968). J. Appl. Cryst. 1, 19.

- Fox, T. & GOODWIN, E. J. (1953). Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 245, 501.
- HULST, H. C. VAN DE (1941). Bull. Astr. Inst. Netherl. 9, 225.
- JONES, F. W. (1938). Proc. Roy. Soc. Lond. A166, 16.
- KOCHENDÖRFER, A. (1937). Z. Kristallogr. 97, 469.
- KUKOL, V. V. (1964). Zavodsk. Lab. 30, 441.
- PATERSON, M. S. (1950). Proc. Phys. Soc. Lond. A 63, 477.
- PHILLIPS, D. L. (1962). J. Ass. Comput. Machin. 9, 1, 84. PORTEUS, J. O. (1962). J. Appl. Phys. 33, 700.
- $D_{OX} = \frac{1}{2} \frac{1$
- ROLLETT, J. S. & HIGGS, L. A. (1962). Proc. Phys. Soc. 79, 87.
- SAKAI, H. (1962). Progress Report. The John Hopkins University.
- SAUDER, W. C. (1966). J. Appl. Phys. 37, 1495.
- SHULL, C. G. (1946). Phys. Rev. 70, 679.
- STOKES, A. R. (1948). Proc. Phys. Soc. Lond. 61, 382.
- TIHONOV, A. N. (1963a). Dokl. Akad. Nauk. 151, 501.
- TIHONOV, A. N. (1963b). Dokl. Akad. Nauk. 153, 49.
- TOURNARIE, M. (1955). C.R. Acad. Sci. Paris. 241, 1923.
- TOURNARIE, M. (1956). C.R. Acad. Sci. Paris. 242, 2016.
- TOURNARIE, M. (1958). Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. 81, 278.
- WILSON, A. J. C. (1964). Théorie Mathématique de la Diffractométrie des Poudres aux Rayons X. Eindhoven: Centrex.
- YOUNG, R. A., GERDES, R. J. & WILSON, A. J. C. (1967). Acta Cryst. 22, 155.

Acta Cryst. (1969). A 25, 338

# Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. II. Influence de la Fente Réceptrice sur l'Enregistrement d'un Profil de Raie de Diffraction X.

#### PAR D. LOUËR ET D. WEIGEL

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Générale B, 35-Rennes, France

## (Reçu le 16 septembre 1968)

The numerical method of deconvolution described in part I is applied to a study of a broadening factor of the diffractometer: the receiving slit. By considering this factor the validity of this direct method of deconvolution, which can also be applied to analytical profiles and to experimental profiles, is verified. These results are compared with those obtained with the Stokes method for the Fourier analysis of line profiles and with those obtained with the Ergun method. An experimental study shows the importance of the divergence of parallelism between the receiving slit and the beam of X-rays.

#### Introduction

L'emploi, lors de l'enregistrement d'un profil de diffraction X, d'une fente d'analyse d'une certaine largeur, parallèle au faisceau, provoque un élargissement du profil étudié (Alexander, 1950; Wilson, 1964). Cet élargissement ne s'accompagne pas d'un déplacement du centre de gravité. Toutefois, ce paramètre est important, et le choix de la largeur de la fente doit dépendre du rapport entre le fond continu et le maximum du pic de diffraction X et de la précision, ainsi que du pouvoir de résolution (Langford, 1968). Nous décrirons, dans ce mémoire, l'influence de la largeur de la fente réceptrice sur le profil, ainsi que la correction de ce profil par les méthodes de déconvolution. Une étude complémentaire sur l'erreur de parallèlisme entre la fente d'analyse et le faisceau conduit à des conclusions intéressantes sur le plan expérimental.

La relation existant entre le profil vrai f(x) et le profil expérimental h(x) se traduit mathématiquement par l'équation (1) (mémoire précédent):

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy , \qquad (1)$$