

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:

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

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 2θ , θ 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; Sakai, 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

si le paramètre ε tend vers zéro avec le pas d'interpolation, la solution f_ε^* 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 ε vers zéro, indépendamment du nombre de points d'interpolation utilisés et de l'erreur commise sur le second membre h . La valeur optimale de ε doit correspondre à un compromis entre l'instabilité et la précision. Lorsque ε tend vers zéro, l'instabilité augmente, mais lorsque ε est grand la solution f_ε^* 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_ε^* , 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_ε^* obtenu, nous aurons lors de la vérification $A'f_\varepsilon^* = h_v$, 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:

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

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

$$f(y) = \sum_j \lambda_j \frac{\sin \psi_j(y)}{\psi_j(y)} \tag{6}$$

répondant aux conditions suivantes:

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

Pour définir λ_j , isolons les indices en j dans l'expression (6), il vient:

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

Si nous choisissons pour f un pas d'interpolation θ ($\theta = y_{j+1} - y_j$) 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 ainsi une matrice A' pleine rectangulaire, où les coefficients α_{ij} sont de la forme:

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

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 $({}^t A' A' + \varepsilon I)$ et $({}^t A' A' + \varepsilon M)$ 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 $f(y_j)$ pour y_j 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^e 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.* **A245**, 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.* **A63**, 477.
 PHILLIPS, D. L. (1962). *J. Ass. Comput. Machin.* **9**, 1, 84.
 PORTEUS, J. O. (1962). *J. Appl. Phys.* **33**, 700.
 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). **A25**, 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 décri-

rons, 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 parallélisme 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):

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