

Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. III. Sur la Recherche de la Solution Optimale lors de la Déconvolution

PAR R. LOUBOUTIN ET D. LOUËR

Département de Mathématiques et Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences,
Avenue du Général Leclerc, 35 – Rennes, France

(Reçu le 27 octobre 1971, revu le 3 février 1972)

Solutions of the convolution equation are given. A rigorous mathematical treatment shows that only one solution is consistent with the physical conditions. Application of these results to discrete examples has been carried out by means of an original deconvolution method, allowing isolation of the unique solution, and by a linear programming method. The results obtained are not satisfactory. This is because of the discrete nature of the problem and of the effect of errors in measurement. To obtain an acceptable solution it was necessary to introduce a weighting factor, as has been done in the LWL method.

Introduction

Les profils de raies de diffraction des rayons X expérimentaux \mathbf{h} , résultent d'une opération linéaire A appliquée à une fonction inconnue \mathbf{f} :

$$\mathbf{h} = A\mathbf{f}. \quad (1)$$

En effet, les enregistrements expérimentaux $\mathbf{h}(x)$ sont le résultat de la convolution entre le profil de raie vrai $\mathbf{f}(x)$ (représentatif des imperfections cristallines des échantillons étudiés) et la fonction d'appareillage $\mathbf{g}(x)$ (tenant compte de la totalité des aberrations instrumentales et physiques).

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

où $\mathbf{h}(x)$ et $\mathbf{g}(x)$ sont connues et généralement discrètes, définies avec un pas élémentaire. Il s'agit de déterminer la fonction $\mathbf{f}(x)$ qui, évidemment, doit être positive.

La résolution de l'équation de convolution est, en général, un problème mal posé: l'équation homogène associée à (1) a une infinité de solutions.

L'objet de ce travail est d'étudier l'ensemble des solutions $\mathbf{f}(x)$ de l'équation (2) et d'en déduire quels critères conduisent à une solution satisfaisante pour l'expérimentateur.

Pratiquement les fonctions que nous considérons ont des domaines de définition limités; l'équation (2) devient:

$$\mathbf{h}(x) = \int_{x-a}^{x+a} \mathbf{f}(y)\mathbf{g}(x-y)dy, \quad (3)$$

si $\mathbf{g}(x)$ est supposée nulle à l'extérieur de l'intervalle $[-a, +a]$. Il est important de souligner que dans les trois méthodes que nous proposerons dans cet exposé, on s'attache à résoudre le problème discrétisé, qui est une représentation approchée du problème réel. En

notation matricielle, la discrétisation de l'équation fonctionnelle (3) s'écrit:

$$\mathbf{h} = A'\mathbf{f}, \quad (4)$$

où A' est une matrice rectangulaire, \mathbf{h} le vecteur connu et \mathbf{f} la fonction discrétisée à déterminer.

Etude des solutions de l'équation $\mathbf{h} = A\mathbf{f}$

1. Hypothèse

L'équation de convolution (2):

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

a une infinité de solutions. Parmi celles-ci, il faut choisir une fonction $\mathbf{f}(x)$ satisfaisant au problème physique, c'est-à-dire une fonction $\mathbf{f}(x)$ positive.

Toutes les solutions de (2) ayant une composante non nulle dans le noyau de l'opérateur de convolution A sont à rejeter; en effet, elles présentent toujours des parties négatives (car la fonction $\mathbf{g}(x)$ est positive).

2. Recherche mathématique d'une solution

Soient \mathbf{H} et \mathbf{Q} deux espaces de Hilbert et A un opérateur linéaire de \mathbf{H} dans \mathbf{Q} . \mathbf{H} et \mathbf{Q} seront munis d'un produit scalaire noté: $\langle \cdot, \cdot \rangle$. La norme associée est définie par:

$$\|\mathbf{f}\|^2 = \langle \mathbf{f}, \mathbf{f} \rangle.$$

Le problème est de déterminer $\mathbf{f} \in \mathbf{H}$ telle que l'équation (1)

$$\mathbf{h} = A\mathbf{f}$$

soit vérifiée. Le nombre de solutions étant infini, nous allons chercher à préciser sous quelle condition la solution \mathbf{f} est unique et vérifie l'hypothèse précédente $[\mathbf{f}(x) \geq 0]$.

L'espace vectoriel \mathbf{H} est la somme directe de deux sous-espaces vectoriels \mathbf{N} et \mathbf{N}^\perp ainsi définis:

- \mathbf{N} est le noyau de A , d'éléments $\mathbf{f}_N \in \mathbf{H}$, tels que $A\mathbf{f}_N = 0$.
- \mathbf{N}^\perp est l'orthogonal du noyau de A , d'éléments $\mathbf{f}_\perp \in \mathbf{H}$, tels que \mathbf{f}_\perp soit orthogonal à \mathbf{N} .

Par suite, toute solution $\mathbf{f} \in \mathbf{H}$ de l'équation (1) s'écrit de manière unique:

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_N + \mathbf{f}_\perp.$$

La composante \mathbf{f}_\perp de la solution que l'on cherche doit donc vérifier l'équation $A\mathbf{f}_\perp = \mathbf{h}$.

On montre aisément que toutes les solutions de l'équation (1) ont la même composante \mathbf{f}_\perp dans \mathbf{N}^\perp . D'autre part, \mathbf{f}_\perp est aussi une solution de l'équation (1) et c'est la solution de norme minimale:

Unicité: Supposons qu'il existe deux solutions \mathbf{f}_1 et \mathbf{f}_2 de l'équation (1) $A\mathbf{f} = \mathbf{h}$ dans \mathbf{N}^\perp , alors $A(\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2) = 0$, c'est-à-dire $\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2 \in \mathbf{N}$ et $\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2 \in \mathbf{N}^\perp$, donc $\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2 = 0$.

Norme minimale: Considérons la norme associée au produit scalaire de l'espace vectoriel \mathbf{H} , il vient:

$$\|\mathbf{f}\|^2 = \|\mathbf{f}_N\|^2 + \|\mathbf{f}_\perp\|^2,$$

soit

$$\|\mathbf{f}\|^2 \geq \|\mathbf{f}_\perp\|^2.$$

Par suite \mathbf{f}_\perp est la solution unique de \mathbf{N}^\perp satisfaisant l'équation (1), et c'est celle de norme minimale. On va donc s'efforcer de rechercher \mathbf{f}_\perp . Mais rappelons que le calcul numérique se fera toujours sur le problème discrétisé.

3. Discrétisation

Les exigences pratiques impliquent que:

- les bornes d'intégration infinies de l'équation (2) soient transformées en bornes finies [équation (3)].
- les fonctions $\mathbf{h}(x)$, $\mathbf{g}(x)$ et $\mathbf{f}(x)$ soient discrètes, c'est-à-dire définies point par point à l'aide d'un pas élémentaire, sur un domaine de définition de longueur finie.
- l'opération de convolution soit effectuée en utilisant la méthode de Simpson pour opérer la quadrature (Louër, Weigel & Louboutin, 1969).

Dans ce cas, le problème s'écrit:

$$\mathbf{h} = A'\mathbf{f},$$

où \mathbf{f} est le vecteur colonne inconnu dont les composantes sont $\mathbf{f}(y_j)$, j variant de 1 à m , \mathbf{h} le vecteur colonne de composantes $\mathbf{h}(x_i)$ correspondant, i variant de 1 à n ($n < m$) et A' la matrice (m, n) dont les coefficients dépendent de la fonction $\mathbf{g}(x)$ et de la formule de quadrature qui est utilisée.

Remarque: Pour ne pas alourdir la suite de l'exposé qui porte sur le problème discrétisé, nous appellerons aussi \mathbf{N} le noyau de l'opérateur A' et \mathbf{f}_\perp la solution de norme minimale de l'équation (4) $A'\mathbf{f} = \mathbf{h}$.

Méthode directe de déconvolution

1. Principe

Le procédé que nous allons décrire permet d'obtenir directement la solution de norme minimale \mathbf{f}_\perp . Si nous appelons ${}^tA'$ la matrice transposée de A' , alors la matrice $A'{}^tA'$ est inversible (formule de Binet-Cauchy) car A' est une matrice (m, n) avec $n < m$, de rang maximum. La solution de norme minimale est donnée par:

$$\mathbf{f}_\perp = {}^tA'(A'{}^tA')^{-1}\mathbf{h}.$$

En effet, si $\boldsymbol{\varphi}$ est un élément du noyau \mathbf{N} :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{f}_\perp, \boldsymbol{\varphi} \rangle &= \langle {}^tA'(A'{}^tA')^{-1}\mathbf{h}, \boldsymbol{\varphi} \rangle \\ &= \langle (A'{}^tA')^{-1}\mathbf{h}, A'\boldsymbol{\varphi} \rangle = 0 \text{ car } A'\boldsymbol{\varphi} = 0. \end{aligned}$$

Les fonctions \mathbf{f}_\perp et $\boldsymbol{\varphi}$ sont donc orthogonales.

Dans la pratique, pour calculer \mathbf{f}_\perp , il suffit donc de résoudre l'équation:

$$A'{}^tA'y = \mathbf{h}. \quad (5)$$

Alors:

$$\mathbf{f}_\perp = {}^tA'y.$$

Cette technique, très simple à mettre en oeuvre, évite ainsi l'inversion de la matrice $A'{}^tA'$.

2. Application

Nous avons programmé cette méthode en langage Fortran IV pour ordinateur CII 10070. Pour la résolution du système d'équations linéaires (5), nous avons utilisé la méthode de Jordan et la méthode itérative de Gauss-Seidel. Dans les deux cas, nous avons obtenu les mêmes résultats, ce qui nous permet d'exclure, dans les exemples ci-dessous, l'influence de la propagation des erreurs d'arrondi lorsque nous avons utilisé la méthode de Jordan.

Nous avons appliqué cette méthode pour déconvoluer quelques profils de raies de diffraction des rayons X. Ces enregistrements expérimentaux ont été décrits dans un mémoire antérieur (Louër & Weigel, 1969).

Les solutions de normes minimales qui sont obtenues par ce procédé, présentent toujours des irrégularités,

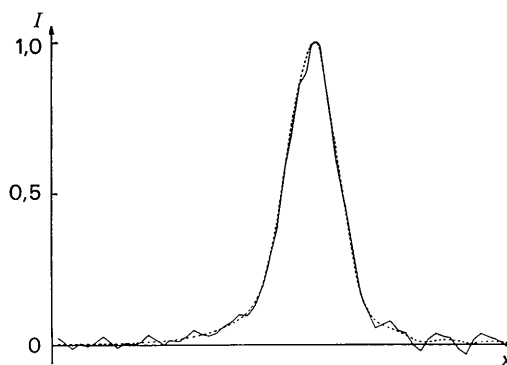


Fig. 1. Déconvolution d'un profil de raie expérimental; — \mathbf{f}_\perp (méthode directe); - - - \mathbf{f}_ε ($\varepsilon = 5$) (méthode LWL).

plus ou moins importantes, incompatibles avec le problème physique. La Fig. 1 montre le résultat de l'inversion du produit de convolution pour un profil $h(x)$ enregistré avec une fente d'analyse de 60μ , traduite perpendiculairement au faisceau de rayons X, avec un pas de 10μ , au point de focalisation d'un monochromateur à cristal de quartz courbé. A titre de comparaison, nous avons reproduit aussi le résultat de la déconvolution par la méthode LWL (Louër, Weigel & Louboutin, 1969).

3. Conclusion

On constate que ces solutions f_{\perp} présentent des oscillations, et ne correspondent donc pas au problème physique. Mais n'oublions pas que nous avons résolu le problème approché représenté par l'équation $A'f=h$ (fonctions discrétisées, troncature de l'intervalle d'intégration et utilisation d'une formule de quadrature); mais en pratique, il est impossible de procéder différemment.

Méthode du simplexe

Le procédé original de déconvolution que nous venons de décrire, a montré que les solutions de norme minimale présentaient des irrégularités importantes. On peut alors se demander si le problème discrétisé a une solution positive.

Nous avons étudié cette question en appliquant les méthodes de la programmation linéaire (méthode du simplexe) (Simonnard, 1962). Le problème peut être écrit sous la forme:

$$\begin{cases} A'f=h \\ f(x) \geq 0 \\ \min \sum_{i=1}^m f_i \end{cases}$$

Le choix de la fonction économique $\sum_{i=1}^m f_i$ est absolument

arbitraire et n'intervient pas dans le calcul puisqu'il suffit de trouver une solution f vérifiant simultanément $A'f=h$ et $f \geq 0$.

Remarquons que h étant un vecteur positif, on peut appliquer directement la méthode du simplexe en utilisant des variables artificielles.

Nous avons utilisé un programme en Fortran IV mis au point par l'un d'entre nous (Louboutin, 1966) et avons effectué quelques calculs sur ordinateur CII 10070.

Cette étude nous a montré que les exemples traités par la première méthode, n'avaient pas de solutions positives. Cette réponse catégorique surprendra l'expérimentateur. En effet, du point de vue physique les solutions positives existent. La différence entre les points de vue physique et mathématique est due aux imprécisions de mesure d'une part, et au fait que le problème traité est en réalité un problème approché d'autre part. Il apparaît donc indispensable d'introduire un facteur pondérant les fluctuations expérimentales et les erreurs de méthode. C'est ce que nous allons voir avec la méthode LWL.

Méthode LWL

1. Principe

La méthode LWL (Louër, Weigel & Louboutin, 1969) est fondée sur la stabilisation du produit de convolution. Elle permet d'obtenir une solution f proche de la solution de norme minimale, c'est-à-dire f_{\perp} . Pour cela, on résout l'une des équations suivantes:

$$(a) \quad {}^t A' A' f^* + \varepsilon f^* = {}^t A' h, \quad (6)$$

où ε est un paramètre de régularisation positif et arbitraire et I la matrice unité. La solution f^* de (6) minimise la forme

$$\sum_{i=1}^m f_i^2. \quad (7)$$

$$(b) \quad {}^t A' A' f^* + \varepsilon M f^* = {}^t A' h, \quad (8)$$

où M est la matrice carrée suivante:

$$M = \begin{bmatrix} 1 & -1 & & & & & \\ -1 & 2 & -1 & & & & \\ & -1 & 2 & -1 & & & \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & & -1 & 2 & -1 \\ & & & & & -1 & 1 \end{bmatrix}.$$

La solution f^* de l'équation (8) rend minimale la dérivée première, c'est-à-dire minimise l'expression:

$$\sum_{i=2}^{m-1} (f_{i+1} - f_i)^2. \quad (9)$$

(c) Nous avons également régularisé la dérivée seconde, en remplaçant, dans l'expression (8), M par la matrice M' suivante:

$$M' = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & & & & \\ -2 & 5 & -4 & 1 & & & \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & & \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \\ & & & & & 1 & -4 & 5 & -2 \\ & & & & & & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}.$$

La solution que l'on obtient minimise l'expression représentative de la dérivée seconde:

$$\sum_{i=2}^{m-1} (f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1})^2. \quad (10)$$

(d) On pourrait aussi envisager de minimiser une combinaison linéaire de les équations (7) (9), et (10):

$$C_1 \sum_i \mathbf{f}_i^2 + C_2 \sum_i (\mathbf{f}_{i+1} - \mathbf{f}_i)^2 + C_3 \sum_i (\mathbf{f}_{i+1} - 2\mathbf{f}_i + \mathbf{f}_{i-1})^2,$$

où C_1 , C_2 et C_3 sont des constantes positives à choisir selon l'importance relative que l'on accorde à la régularité par rapport aux phénomènes oscillatoires.

2. Application

Nous avons programmé en Fortran IV les trois premiers cas précédemment décrits et effectué les calculs sur un ordinateur CII 10070. L'expérience montre qu'il est préférable de déconvoluer en introduisant la matrice εM , car elle stabilise davantage que εI (Louër & Weigel, 1969). Par contre, le fait de rendre minimale la dérivée seconde (matrice $\varepsilon M'$) au lieu de la dérivée première (εM) ne modifie que très peu les résultats.

Dans la méthode LWL on obtient en réalité des solutions \mathbf{f}_ε^* qui convergent vers la solution de norme minimale cherchée \mathbf{f}_\perp lorsque ε tend vers zéro. Mais pour des raisons de calculs numériques, il est bien évident que l'on ne peut pas obtenir \mathbf{f}_\perp , mais seulement s'en approcher (matrice 'A'A' non inversible). De plus, lorsque ε tend vers zéro, on obtient des solutions présentant d'importantes oscillations; par contre si ε croît, le profil résultant se régularise. Le paramètre ε étant arbitraire, on estime que la solution \mathbf{f}_ε^* est acceptable, lorsque pour une bonne régularisation, $A'\mathbf{f}_\varepsilon^*$ est égal à \mathbf{h} aux erreurs de mesure près. La Fig. 1 donne un exemple de déconvolution par cette méthode.

3. Conclusion

On pourrait être déçu, *a priori*, de ne pas pouvoir isoler, de façon rigoureuse, la solution de norme minimale, par la méthode LWL. En réalité, c'est heureux, car nous avons vu antérieurement (méthode directe de déconvolution) que cette solution \mathbf{f}_\perp n'est pas satisfaisante. Il convient donc de souligner l'influence bénéfique du paramètre de stabilisation ε qui permet de pallier les inconvénients dus aux fluctuations expérimentales et à la discrétisation du problème. Ainsi que nous l'avons déjà signalé (Louër, Weigel & Louboutin, 1969), cette méthode de stabilisation des systèmes linéaires se rattache aux travaux de Phillips (1962) et Tihonov (1963a, b), qui se sont intéressés à ce sujet.

Il est intéressant de rappeler ici les travaux de Tournarie (1964, 1969) concernant ce genre de problème. Ce dernier pose le problème différemment, en résolvant un système linéaire qui peut être surdéterminé (ayant plus d'équations que d'inconnues) (Tournarie, 1969). Il est ainsi conduit à rechercher une solution qui vérifie 'au mieux' ce système. En utilisant les méthodes du calcul des variations, il obtient des formules présentant une certaine ressemblance avec les équations (6) et (8) que nous proposons.

Par contre, notre point de départ [équation (4)] cor-

respond à la résolution d'un système linéaire indéterminé de rang maximal (ayant plus d'inconnues que d'équations). Ce système ayant une infinité de solutions, nous sommes conduits à en choisir une selon un critère que nous avons fixé *a priori*, mais tenant compte des caractéristiques de la solution physique.

Notons que Penrose (1955, 1956) a déjà étudié ces problèmes sans tenir compte des fluctuations expérimentales.

En ce qui concerne la première méthode, on peut remarquer aussi qu'il serait possible d'introduire une matrice de pondération. On pourrait, par exemple, chercher à minimiser $\|\sigma \mathbf{f}\|^2$, où σ est une matrice diagonale. Dans ces conditions, on obtient pour la solution une expression trop compliquée pour être utilisable.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié les solutions de l'équation $\mathbf{h} = A\mathbf{f}$. L'étude mathématique rigoureuse permet de montrer que seule la solution \mathbf{f}_\perp , unique et de norme minimale, se trouvant dans l'orthogonal du noyau de l'opérateur de convolution A , est susceptible de satisfaire le problème physique. Nous avons décrit une méthode originale permettant d'isoler \mathbf{f}_\perp . Cette solution est généralement irrégulière et insatisfaisante. Dès lors, nous avons cherché à vérifier si, dans les exemples traités, il existait une solution positive, l'utilisation d'une méthode de programmation linéaire nous a donné une réponse négative. Pour expliquer ce résultat on peut faire les deux remarques suivantes:

- Pratiquement nous avons traité un problème approché [équation (4)] au lieu de l'équation (1). Ceci est le résultat de la discrétisation, qui est inévitable.

- L'influence des fluctuations expérimentales est telle, qu'il devient impossible de trouver une solution positive, à moins de faire intervenir un facteur de pondération. Ceci doit être rapproché des travaux de Tournarie (1958). Il a également montré, qu'en l'absence de précautions particulières, la méthode de Stokes conduisait parfois à des solutions catastrophiques. Pour y remédier, cet auteur préconise un lissage optimisé des données expérimentales avant d'effectuer l'opération de déconvolution.

La présente étude montre que la méthode LWL donne une solution physiquement acceptable du problème discrétisé.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur Weigel de l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à ces travaux et Monsieur le Professeur D. Grandjean des facilités qu'il nous a accordées pour mener à bien cette étude.

Références

- LOUBOUTIN, R. (1966). Thèse 3ème cycle, Rennes.
 LOUËR, D. & WEIGEL, D. (1969). *Acta Cryst.* A 25, 338.
 LOUËR, D., WEIGEL, D. & LOUBOUTIN, R. (1969). *Acta Cryst.* A 25, 335.

PENROSE, R. (1955). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **51**, 406.
 PENROSE, R. (1956). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **52**, 17.
 PHILLIPS, D. L. (1962). *J. Assoc. Comput. Mach.* **9** (1), 84.
 SIMONNARD, M. (1962). *Programmation Linéaire*. Paris: Dunod.
 TIHONOV, A. N. (1963a). *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **151**, 501.

TIHONOV, A. N. (1963b). *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **153**, 49.
 TOURNARIE, M. (1958). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **81**, 278.
 TOURNARIE, M. (1964). Actes du 4ème Congrès international de Cybernétique, Namur.
 TOURNARIE, M. (1969). *J. Phys. Radium*, **30**, 737.

Acta Cryst. (1972). **A28**, 400

Extinction in a Large Crystal of Lithium Fluoride

BY J. L. LAWRENCE

School of Physical Sciences, University of St. Andrews, St. Andrews, Scotland

(Received 18 February 1972)

The integrated intensities from a large, parallel-sided crystal of lithium fluoride have been measured and it is deduced that these intensities are affected by primary extinction only, there being only one mosaic block diffracting at any time. The estimated average size of the mosaic blocks, 2.8×10^{-3} cm, is shown to substantiate this deduction. When extinction corrections are made using the general theory of X-ray diffraction [Zachariasen (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558], excellent agreement between the corrected and the calculated results is obtained provided the extinction is less than 20%, but for more severe extinction, the corrections are found to be inadequate.

Introduction

The degree of accuracy with which integrated intensities can be measured has been increased by the advent of automatic and semi-automatic diffractometers, but even with highly accurate intensities there remains the problem of relating these to the structure factors when systematic errors such as thermal diffuse scattering, multiple reflections and extinction are present. The problem of applying exact extinction corrections has proved particularly intractable and there has been little experimental investigation of this phenomenon. This work describes the experimental investigation of extinction in a large crystal of lithium fluoride.

A recent general theory of X-ray diffraction in crystals (Zachariasen, 1967) deals with the problem of primary and secondary extinction and the corrections suggested there are now widely used and appear to be successful in many cases. Similar correction terms, applied specifically to a large crystal in both the Laue and the Bragg diffracting cases, are given by Weiss (1966).

For a particular reflexion, the extinction factor, y , defined as

$$y = \left(\frac{F_o}{F_k} \right)^2$$

where F_o and F_k are the observed and kinematic structure factors respectively, can be written as the sum of an infinite series

$$y = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i a_i x^i$$

where a_i are constants and x represents the primary and secondary extinction, given by

$$x = AF_k^2 \bar{t}^2 + r^* Q \bar{T}$$

A and r^* are constants, \bar{t} is the mean path length through a single crystal block and \bar{T} is the mean path length through the crystal.

According to Zachariasen, the constant r^* depends on \bar{t} and g , the parameter which describes the Gaussian spread of the normals to the diffracting planes of the mosaic blocks in the crystal. The values of these quantities are not readily obtained. The normal procedure in using the extinction correction equation seems to be to assume primary extinction negligible, calculate r^* from the most extinguished reflexions assuming that the kinematic structure factor can be replaced by the calculated structure factor and then apply the necessary corrections to all reflexions.

The effective mean path length through the crystal, \bar{T} , is difficult to determine in the case of an arbitrarily shaped crystal. Zachariasen suggests that the value \bar{T} used should be $\frac{1}{A_c} \frac{d A_c}{d \mu}$ where μ is the absorption coefficient and A_c is the transmission factor.

Previous studies of extinction in lithium fluoride have been carried out by Zachariasen (1968) and Killean, Lawrence & Sharma (1972). Small, spherical crystals completely immersed in the X-ray beam, were used and different conclusions were reached with regard to the secondary extinction, *i.e.* whether lithium fluoride approximates to a type I or a type II crystal (Zachariasen, 1967).