

Correction de Temps Mort dans le Cas de l'Enregistrement Diffractométrique Continu d'un Doublet $K\alpha^*$

PAR ROSTISLAV DE KOUCHKOVSKY

*Service de physique du solide et de résonance magnétique, Centre d'études nucléaires de Saclay,
B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France*

(Reçu le 3 septembre 1973, accepté le 4 janvier 1974)

In order to allow accurate measurement of integrated X-ray intensities in the case of continuous diffractometric recording of β -filtered K radiation, a dead-time correction formula is proposed, based on the approximation of diffraction profiles by Cauchy's functions.

Introduction

Le diffractomètre à rayons X permet la mesure directe des intensités diffractées, mais la procédure optimale (rayonnement monochromatisé, histogrammes à partir d'un photomultiplicateur) est délicate et longue. Cette dernière caractéristique peut être prohibitive, par exemple lorsque, travaillant à basse température, on est limité en durée par l'autonomie du cryostat. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de pouvoir utiliser le diffractomètre dans les conditions les plus simples et les plus courantes: rayonnement K filtré, détecteur Geiger-Müller et enregistrement continu à travers un 'intégrateur' (ratemeter); d'où la nécessité d'adapter à ces caractéristiques expérimentales les formules d'intensité, et en particulier la correction de temps mort.

Le calcul de cette correction suppose connue la forme analytique de la raie de diffraction. Hosoya & Yamagishi (1967) ont choisi une fonction de Gauss, mais se sont limités au cas purement monochromatique et n'ont pas fait intervenir d'intégrateur. Nous retiendrons quant à nous une fonction de Cauchy et traiterons le problème dans son ensemble, tel qu'il est précisé ci-dessus.

Liste des notations principales

$N.B.$: $\left. \begin{array}{l} \hat{A} \\ A \\ \tilde{A} \end{array} \right\} = \text{grandeur} \left\{ \begin{array}{l} \text{à l'entrée du détecteur} \\ \text{à l'entrée de l'intégrateur} \\ \text{à la sortie de l'enregistreur} \end{array} \right.$
(voir Fig. 1);

a = amplitude maximale† de $K\alpha_1$, en 'coups'/s = c.p.s. (Fig. 1);

d = écart des sommets $K\alpha_2 - K\alpha_1$, en s (Fig. 1): $d = \tilde{d} = \delta/\omega$;

† Ce texte représente le condensé d'un travail qui a été déposé à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30332: 56 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

* Au-dessus du fond continu,

l = largeur à mi-hauteur† commune à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, en s (Fig. 1): $l = \varphi/\omega$;

N = nombre total de coups† du doublet $K\alpha$: $N = \tilde{N}$;

n = amplitude† du doublet en un point, en c.p.s. (Fig. 1);

n_{\bullet} = amplitude maximale† du doublet, en c.p.s. (Fig. 1);

n_0 = amplitude du fond continu, en c.p.s. (Fig. 1): $n_0 = \tilde{n}_0$;

r = rapport des amplitudes maximales† ($K\alpha_2$)/($K\alpha_1$): $r = \tilde{r}$;

t = temps, en s (Fig. 1);

$\alpha = a/\tilde{a} = \tilde{l}/l = \tilde{\varphi}/\varphi$;

β = paramètre [formule (7)];

$\gamma = \tilde{a}/\tilde{n}_{\bullet}$;

δ = écart des sommets $K\alpha_2 - K\alpha_1$, en unités 2θ : $\delta = \tilde{\delta} = \omega d$;

θ = angle de Bragg;

σ = constante de temps de l'intégrateur, en s (Fig. 1);

τ = temps mort total, en s (Fig. 1);

φ = largeur à mi-hauteur† de $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, en unités 2θ : $\varphi = l\omega$;

ω = vitesse angulaire goniométrique, en unités $2\theta/s$.

Formule de correction de temps mort

La chaîne de mesure, de l'entrée du détecteur à la sortie de l'enregistreur, se ramène au schéma fonctionnel de la Fig. 1 (l'inertie propre de l'enregistreur est supposée négligeable). La stabilité d'un générateur actuel de rayons X permet de prendre égal à 1 son facteur de forme (Klug & Alexander, 1954), et si $\hat{\mathcal{N}} = \hat{n} + \hat{n}_0$, on a

$$\hat{\mathcal{N}} = \mathcal{N}/(1 - \tau\mathcal{N}) \simeq \mathcal{N}(1 + \tau\mathcal{N}), \quad \hat{n}_0 \simeq n_0(1 + \tau n_0), \quad (1)$$

d'où

$$\hat{n} \simeq n[1 + (n + 2n_0)\tau].$$

Nous admettons qu'au sortir de l'ensemble détecteur la raie de diffraction affecte une forme de Cauchy: c'est la fonction simple qui représente le mieux la raie

(par exemple Smith, 1968), et l'hypothèse est légitime pour une correction. Alors un doublet s'écrit,

$$n = \frac{a}{1+b^2t^2} + r \frac{a}{1+b^2(t-d)^2}, \quad \text{où } b = \frac{2}{l}, \quad (2)$$

d'où, en supposant le fond continu constant

$$\begin{aligned} \hat{N} &= \int_{-\infty}^{\infty} \hat{n} dt \\ &= N \left\{ 1 + 2\tau n_0 + \tau a \left[\frac{1+r^2}{2(1+r)} + \frac{4r}{(1+r)(b^2d^2+4)} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

avec

$$N = \pi(1+r)a/b. \quad (4)$$

Le rapport r est fonction de la nature de l'anode, des conditions expérimentales et surtout de 2θ (Kouchkovsky, 1974): facilement calculable pour chaque doublet (hkl), il est pratiquement compris entre 0,50 et 0,65. Si alors on connaît a , la relation (4) permet de déduire b et la formule (3) est applicable. En réalité, la chaîne de mesure (Fig. 1) fournit $\hat{n}(t)$ et non point $n(t)$: il faut tirer $\tilde{n}(t)$, puis a de \tilde{a} . Posant

$$\gamma \equiv \tilde{a}/\tilde{n}_0, \quad \alpha \equiv a/\tilde{a}, \quad (5)$$

la relation $a = \alpha\gamma\tilde{n}_0$ donnera une estimation convenable de a si l'erreur relative systématique commise sur le produit $\alpha\gamma$ est de l'ordre de 10 %, puisqu'il s'agit d'une correction.

Calcul de γ

γ pourrait être extrait d'une décomposition de Rachinger (1948), mais une telle procédure est longue et fastidieuse et ne se justifie pas en l'occurrence. Nous admettrons plutôt que la raie de diffraction, après passage par l'intégrateur, suit encore une forme de Cauchy.

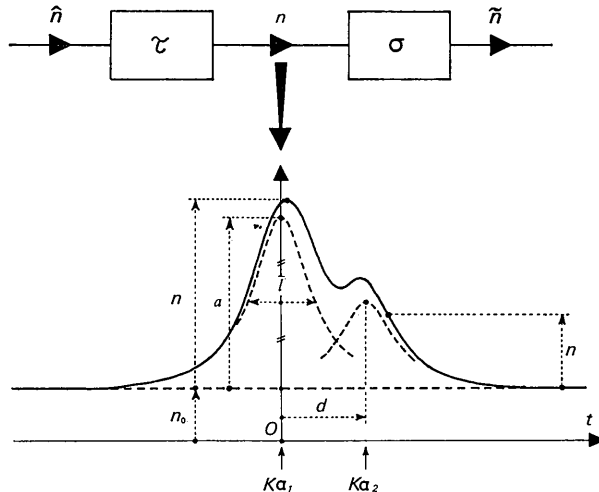


Fig. 1. Schéma de la chaîne d'enregistrement (τ =temps mort, σ =constante de temps) et caractéristiques du profil d'un doublet $K\alpha$ (voir liste des notations).

L'étude mathématique complète d'une relation du type (2) montre que, dans le domaine de r considéré, on obtient, moyennant une erreur relative de l'ordre de 1 %,

$$\gamma^3 - \gamma^2 + (1+r)\mu^2\gamma - \mu^2 = 0, \quad (6)$$

avec

$$\mu \equiv \frac{\omega N}{\pi(1+r)(1-0,106r)\delta\tilde{n}_0},$$

où toutes les quantités sont connues expérimentalement. On en tire $\gamma(<1)$ pour chaque doublet hkl .

Plus simplement, remarquons que l'écartement progressif des composantes du doublet entraîne d'abord l'apparition (situation A) d'une inflexion près de son sommet, puis le passage à l'horizontale (H) de cette inflexion, avant transformation en un minimum séparant les bosses $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. C'est à dire qu'on peut distinguer trois régions:

I: en deçà de l'apparition de l'inflexion (avant A),
II: entre cette apparition et l'horizontalité (entre A et H),

III: au-delà de cette horizontalité (après H), et calculer les valeurs moyennes de γ , dans chacune de ces régions, en fonction de r (Tableau 1, où γ_∞ correspond aux composantes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ infiniment éloignées). Alors le simple examen d'un doublet (hkl) enregistré permet de le situer dans une région ou près d'une borne, donc de lui attribuer une estimation de γ qui sera, comme le montre l'étude, à moins de 5 % de la bonne valeur.

Tableau 1. Valeurs approchées de $\gamma \equiv \tilde{a}/\tilde{n}_0$, suivant le rapport des intensités $K\alpha_2/K\alpha_1$ et les régions définies dans le texte

$$\begin{aligned} \gamma_I &\approx -0,276r + 0,907 \\ \gamma_A &\approx -0,290r + 0,954 \\ \gamma_{II} &\approx -0,317r + 1,009 \\ \gamma_H &\approx -0,350r + 1,072 \\ \gamma_{III} &\approx -0,200r + 1,046 \\ \gamma_\infty &= 1 \end{aligned}$$

Calcul de α

Il ressort de l'étude de Tournarie (1954) qu'en réponse à une raie, indépendamment d'ailleurs de la forme analytique qu'on lui attribue, un intégrateur se comporte comme un système linéaire, conservatif ($\tilde{N} = N$) et à retard (le centre de gravité de la raie est déplacé dans le temps de $+\sigma$, et son sommet à la sortie se place sur le flanc de la raie d'entrée). Remarquons que le fond continu étant supposé constant, $\tilde{n}_0 = n_0$.

La raie est donc élargie et abaissée, et l'étude de l'intégrateur, dans le cadre de nos hypothèses, montre que, avec une erreur relative inférieure à 6 %.

$$\alpha = \frac{1 - \sqrt{1 - 2,56\beta^2}}{1,28\beta^2} > 1, \quad \text{où } \beta \equiv \frac{\pi(1+r)\sigma\tilde{n}_0\gamma}{N}, \quad (7)$$

avec

$$\beta \leq 0,551 \quad \text{ou} \quad \sigma \leq 0,276\tilde{\omega}/\omega,$$

ce qui répond à des conditions expérimentales tout à fait courantes (typiquement, pour une raie de $0,1^\circ 2\theta$ de largeur à mi-hauteur enregistrée, et explorée à $\frac{1}{8} 2\theta/\text{min}$, $\sigma \approx 13$ s).

Vérification expérimentale

La justification des hypothèses et l'analyse des points pouvant prêter à controverse sont détaillées dans le mémoire original: nous nous bornerons à commenter les résultats tirés de l'enregistrement et de l'histogramme des quatre premières raies d'un échantillon pulvérisé de CsI. Le Tableau 2 en fournit les caractéristiques et compare les taux de correction de temps mort \hat{N}/N (notre méthode) et $(\hat{N}/N)_h$ (histographie).

Tableau 2. Caractéristiques des raies de CsI (voir liste des notations)

Rayonnement Cu K filtré; $\omega = 0,04^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$; $r = 115 \mu\text{s}$. A titre indicatif, la colonne ' 2θ ' donne la position, arrondie au degré, de $K\alpha_1$.

<i>hkl</i>	110	200	211	220
2θ	28	39	49	57
σ	12	39,5	12	39,5
δ	0,07	0,10	0,13	0,16
<i>r</i>	0,490	0,490	0,490	0,490
<i>N</i>	254164	77540	338898	91848
\bar{n}_\bullet	910,1	260,0	902,2	238,1
n_0	22,6	23,5	38,1	29,9
γ	0,809	0,851	0,897	0,946
β	0,163	0,528	0,134	0,453
α	1,018	1,302	1,012	1,185
\hat{N}/N	1,060	1,023	1,062	1,022
$(\hat{N}/N)_h$	1,074	1,025	1,074	1,024

Il faut remarquer que:

(1) La formule (1) $\hat{N} = \mathcal{N}/(1 - \tau\mathcal{N})$ n'est déjà qu'une approximation, convenable pour $\Delta\hat{N}/\hat{N} \leq 10\%$ (Klug & Alexander, 1954): cela limite \mathcal{N} à environ 800 c.p.s. pour $\tau = 115 \mu\text{s}$. La validité de cette formule est donc restreinte pour (110) et (211). Par contre, l'écart de 0,2% entre \hat{N}/N et $(\hat{N}/N)_h$, pour (200) et (220), est tout à fait satisfaisant;

(2) Notre approximation (1) $\hat{N} \approx \mathcal{N}(1 + \tau\mathcal{N})$ n'est valable que pour des taux de comptage assez faibles, et c'est à cette restriction qu'il faut attribuer l'écart de corrections pour 110 et 211. En effet, ces deux raies sont étroites ($\varphi \approx 0,1^\circ 2\theta$) et leurs fonds continus sont faibles: si nous les assimilons à des rectangles moyens, notre approximation, qui se traduit par une erreur rela-

tive $-\tau^2\mathcal{N}^2 \approx -\tau^2(\alpha\bar{n}_\bullet + n_0)^2 = -1,2\%$, donne précisément l'ordre de grandeur de l'écart entre \hat{N}/N et $(\hat{N}/N)_h$. Une limite convenable, compte tenu du présent temps mort, est $\bar{n}_\bullet + n_0 \approx 400$ c.p.s., ce qui est le cas de toutes les autres raies de CsI étudiées et n'interdit pas une bonne précision statistique sur *N*.

Conclusion*

Soit donc *N* le nombre total de coups d'un doublet $K\alpha$ enregistré continûment, *N* étant mesuré au-dessus du fond continu par comptage global ou planimétrie. Pour des taux de comptage raisonnables [$\tau^2(\bar{n}_\bullet + n_0)^2 \leq 0,2\%$ par exemple], le nombre de coups \hat{N} corrigé du temps mort est donné par la formule (3):

$$\frac{\hat{N}}{N} = 1 + 2\tau n_0 + \tau a \left[\frac{1+r^2}{2(1+r)} + \frac{r}{(1+r)(1+c^2)} \right], \text{ avec}$$

$$c = \frac{\delta\beta\alpha}{2\omega\sigma},$$

où $a = \bar{n}_\bullet \gamma \alpha$, α et β sont donnés par les relations (7) et γ est estimé suivant le Tableau 1 ou calculé d'après l'équation (6). Comme il a été dit, *r*, qui intervient directement dans l'expression correspondante de l'intensité *X*, est facilement calculable pour chaque doublet (Kouchkovsky, 1974) et devient nul pour le cas monochromatique.

La complexité apparente de ces relations ne doit pas rebuter: les calculs sont incomparablement plus rapides que ceux qu'exige l'application des formules d'intensité et dont c'est la première étape. Mais surtout la simplicité de l'appareillage, la rapidité du processus (il a suffi de 4 jours pour enregistrer dans les meilleures conditions opératoires 16 raies de CsI, alors que l'histogramme de la seule (110), au pas de $0,02^\circ 2\theta$, occupe quelque 24 h), et la précision finalement atteinte justifie pleinement à nos yeux la démarche adoptée.

* Voir liste des notations et Fig. 1.

Références

- HOSOYA, S. & YAMAGISHI, T. (1967). *Jap. J. Appl. Phys.* **6**, 1263-1264.
 KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. (1954). *X-ray Diffraction Procedures*, pp. 281 & 284. New York: John Wiley.
 KOUCHKOVSKY, R. DE (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 409-413.
 RACHINGER, W. A. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 254-255.
 SMITH, D. K. (1968). *Norelco Rep.* **15**, 57-65, 76.
 TOURNARIE, M. (1954). *J. Phys. Radium*, **15**, 16A-22A.