

Each contributes to reflections measured in the *OXY* plane with its cross section

$$C(\eta): x^2 + y^2 - 2Rx + \eta^2 = 0. \quad (18)$$

By considering each $C(\eta) \cap S_1$ for an arbitrary φ , for $\varphi = 0$ and for $\varphi = \pi/2$, equations analogous to (13), (14), and (15) will be obtained, each containing an additional constant η^2 . These constants will be the same for the specimen under investigation and for the standard used to measure the instrumental line broadening, and, therefore, will not affect the value of the calculated physical broadening.

Conclusions

The possibilities of measuring coherent domain size (DS) and microstrain (MS) in textured materials from electron and X-ray diffraction line broadening have been discussed. In the case of transmission electron diffraction, DS and MS of textured films are to be measured along *OY* (Fig. 3). The measurements are not affected by deviations of the texture axis from an ideal orientation. Reflection electron diffraction measurements of DS and MS are to be performed along *OX*, for reflections fulfilling equation (5). Since textures are never ideal, there will be several angles φ^* in the angular interval $\varphi \pm \Delta\varphi$ of a real texture, fulfilling equation (5) for the particular toroids under consideration.

X-ray diffraction line broadening of a textured material, for an arbitrarily inclined texture axis, is not directly correlated to DS and MS of the material under investigation. An arbitrarily inclined texture can be reoriented to positions $\varphi = 0$ and $\varphi = \pi/2$. This requires indexing the diffraction picture obtained from the texture. In the case $\varphi = 0$, the measured line width is directly correlated with the thickness $2r$ of the *hkl* toroid. For $\varphi = \pi/2$ textures an angular correction is necessary.

It has been shown that the final height of the X-ray source does not affect the calculated physical broadening of textured materials (Kagan, 1964).

The author is grateful to Dr I. Ivanova for helpful discussions during this work.

References

- KAGAN, A. S. (1964). *Zh Tekh. Fiz.* **34**, 558–561.
 LIPSON, H. & STEEPLE, H. (1970). *Interpretation of Powder Diffraction Patterns*. London: MacMillan, New York: St. Martin's Press.
 PENEVA, S. K., BABULSKA, E. A. & RUDARSKA, R. K. (1977). *Bulg. J. Phys.* **IV**, N2, 137–145.
 PENEVA, S. K., RUDARSKA, R. K. & BABULSKA, E. A. (1977). *Proceedings of the XVth Czechoslovak Conference on Electron Microscopy. B*, 599–600. Prague: Czechoslovak Academy of Sciences.
 VAINSHEIN, B. K. (1956). *Electron Diffraction Structure Analysis* (In Russian). Moscow: Academic Press.

Acta Cryst. (1979). **A35**, 587–590

Optimisation de la Correction d'Absorption

PAR JOËL RIGOULT

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

ALAIN TOMAS

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Structurale, associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET CHRISTIAN GUIDI-MOROSINI

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 26 juin 1978, accepté le 19 février 1979)

Abstract

It is shown that the bias in absorption corrections can be reduced by a method based on a least-squares fit of

an anisotropic linear absorption coefficient from Ψ -scan observations. This method is carried out by a Fortran program and has been used with success on many data collections, especially for electron density studies.

0567-7394/79/040587-04\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography

I. Introduction

Les études de cristallographie précises telles que la détermination des densités électroniques nécessitent une élimination aussi complète que possible des erreurs systématiques entachant les mesures d'intensité diffractée. Une erreur des plus classiques est certainement due à l'absorption du rayonnement par l'échantillon. Une correction d'absorption est donc nécessaire dans toute étude de densité électronique. Il convient cependant de noter qu'une telle correction impose la connaissance précise des indices des faces de l'échantillon, de ses dimensions et de son coefficient linéaire d'absorption μ . S'il est généralement possible d'obtenir avec sûreté l'indexation des faces du cristal, par une étude goniométrique ou des observations dans le repère diffractométrique, il est plus difficile de mesurer avec une grande précision les dimensions de l'échantillon, surtout si celui-ci est de forme compliquée, de taille réduite ou altérable à l'air et monté dans un tube scellé. De plus, la connaissance de μ à partir des tables n'est souvent que très approchée et peut comporter une erreur atteignant 15% (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Ces considérations montrent donc la nécessité de réduire ces sources d'erreurs par un ajustement des grandeurs en question.

Nous allons dans un premier temps rappeler quelques notions intéressant le calcul de la correction d'absorption, puis nous décrirons une méthode permettant d'en accroître la précision.

Nous terminerons en donnant quelques remarques pour l'application pratique de cette méthode.

II. Rappels sur le calcul de la correction d'absorption

Pour chaque réflexion de Bragg il faut calculer le facteur de transmission A défini ainsi

$$A = \int_V \exp(-\mu t) d^3r / V, \quad (1)$$

où V est le volume de l'échantillon, t est le parcours des rayons incident et diffracté pour la réflexion au point r .

Le calcul numérique de A peut se faire de façon classique par la méthode d'intégration de Gauss (Busing & Levy, 1957; Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965), on a alors:

$$A = \sum_G W_G \exp(-\mu t_G) / \sum_G W_G, \quad (2)$$

W_G étant le poids gaussien associé au noeud G de la grille, lequel correspond au chemin t_G pour les rayons incident et diffracté. (Notons que les coordonnées des points de la grille et leurs poids sont définis par la connaissance du faciès du cristal.)

On peut également calculer A par la méthode dite analytique (Meulenaer & Tompa, 1965), mais elle ne

permet pas d'utiliser la technique d'optimisation proposée ci-dessous.

III. Optimisation de la correction d'absorption

Supposons que l'on ait mesuré une réflexion à divers positionnements se déduisant les uns des autres par rotation d'un angle Ψ autour du vecteur de diffusion et soient I_i les intensités intégrées observées pour ces différentes mesures ($\{I_i\}$ est souvent appelé un ' Ψ -scan'). Il est bien connu que cette technique permet de détecter les erreurs systématiques affectant la mesure de la réflexion qui sont principalement l'absorption, l'extinction et l'effet Renninger (Moon & Schull, 1964).

Il est cependant possible (Coppens, 1968) d'éliminer dans les I_i ceux qui sont affectés d'effet Renninger. D'autre part l'extinction, à moins d'être fortement anisotrope, jouera un rôle faible que l'on peut d'ailleurs encore réduire en choisissant pour le Ψ -scan une réflexion d'angle de Bragg pas trop faible et d'intensité moyenne. La principale source de variation de l'intensité au cours du Ψ -scan reste, dans ces conditions, l'absorption.

Il est donc possible, si l'on dispose d'un ensemble de Ψ -scans suivant diverses orientations par rapport à l'échantillon, d'ajuster les dimensions du cristal et son coefficient d'absorption par un processus de moindres carrés en minimisant l'expression:

$$\sum_{\Psi\text{-scans}} \sum_I W_i (I_i - A_i I)^2, \quad (3)$$

où A_i est le facteur de transmission correspondant à I_i , I est l'intensité corrigée de l'absorption pour la réflexion en question, W_i est une pondération.

Notons que les I sont des grandeurs inconnues *a priori* qui doivent être traitées comme des facteurs d'échelle des Ψ -scans ajustables avec les autres paramètres.

La pondération W_i est choisie de façon à assurer une répartition spatiale homogène des informations: l'espace autour du cristal est découpé en angles solides d'égale valeur et si N réflexions donnent une direction des rayons dans un des angles solides, la pondération associée à chacune de ces réflexions est proportionnelle à $1/N$. Cette pondération permet d'éviter les biais qui seraient obtenus par la surabondance des mesures d'intensité dans certains domaines spatiaux. En effet la technique diffractométrique du Ψ -scan impose de choisir des réflexions ayant un angle d'Euler χ assez élevé.

La méthode des moindres carrés exige la connaissance des dérivées des A_i par rapport aux paramètres à ajuster. Pour le coefficient μ cette dérivée est triviale d'après (2):

$$\frac{\partial A}{\partial \mu} = - \sum_G t_G W_G \exp(-\mu t_G) / \sum_G W_G. \quad (4)$$

Le cas des dérivées de A par rapport aux dimensions du cristal est malheureusement moins simple car la grille elle-même dépend de ces dimensions. Nous avons pu constater que la simplification grossière consistant à négliger cette influence conduit à des mauvais résultats même dans un processus itératif. Il est d'autre part malaisé de calculer explicitement cette influence et c'est pourquoi nous avons envisagé le problème sous un autre angle.

Par sa nature physique le coefficient d'absorption μ est une grandeur isotrope, mais supposons que l'on utilise l'artifice de le considérer sous forme d'un tenseur symétrique μ_{ij} .

Dans l'expression (2) de A la quantité μt_G sera alors remplacée dans le repère orthogonal du diffractomètre par la suivante (en utilisant la convention de sommation sur les indices répétés):

$$(\mu_{ij}u_{0i}u_{0j})a_G + (\mu_{ij}u_i u_j)b_G = \mu(\mathbf{u}_0)a_G + \mu(\mathbf{u})b_G, \quad (5)$$

où \mathbf{u}_0 et \mathbf{u} sont des vecteurs unitaires suivant les directions incidente et diffractée et a_G et b_G sont les parcours des rayons dans ces directions pour le point G de la grille.

Le calcul des dérivées des A_i par rapport aux μ_{ij} est sans difficultés d'après (2) et (5):

$$\frac{\partial A}{\partial \mu_{ij}} = - \sum_G (u_{0i}u_{0j}a_G + u_i u_j b_G) W_G \times \exp[-(\mu(\mathbf{u}_0)a_G + \mu(\mathbf{u})b_G)] / \sum_G W_G. \quad (6)$$

Il est donc possible de déterminer par affinement μ_{ij} si l'on part des valeurs initiales $\mu_{ij} = \mu \delta_{ij}$.

Si la dimension initiale du cristal dans la direction \mathbf{r} est $d(\mathbf{r})$ il sera alors facile de calculer une dimension corrigée $d_c(\mathbf{r})$ pour rétablir l'isotropie du coefficient d'absorption; d_c sera en effet définie par:

$$\mu d_c(\mathbf{r}) = \mu(\mathbf{r})d(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Cette relation exprime le fait que l'anisotropie apparente de μ n'était qu'une conséquence des mauvaises dimensions du cristal. On peut cependant objecter que la relation (7) appliquée à l'ensemble des points d'un plan le transforme en une surface non plane (à moins que μ_{ij} soit totalement isotrope) et peut donc sembler impropre à décrire le faciès corrigé d'un cristal.

Cet effet est cependant de moins en moins sensible lorsque la connaissance de la forme de l'échantillon progresse si bien que (7) peut être employée avec succès dans un processus itératif dont voici le schéma général:

- (1) calcul de la grille d'intégration,
- (2) affinement simultané des échelles des Ψ -scans et du μ isotrope,
- (3) affinement simultané des μ_{ij} et des échelles,

(4) application de (7) aux sommets du cristal et au centre de gravité de ses faces.

Calcul des plans moyens passant par ces points corrigés: nouveau faciès

- (1) calcul de la grille d'intégration *etc.*

Ce processus réalise donc simultanément l'ajustement de μ et du faciès de l'échantillon et permet d'obtenir avec les facteurs d'échelle des Ψ -scans la valeur des intensités intégrées observées sur ces réflexions.

Nous avons écrit en Fortran IV (ordinateur CII, HB de type IRIS 80) le programme *FACIES* réalisant les calculs décrits ci-dessus dans le cas de mesures effectuées par un diffractomètre Philips PW1100.

FACIES permet également d'appliquer au faciès initial des rotations quelconques dans un domaine angulaire choisi par l'utilisateur de façon à effectuer un ajustement grossier de l'orientation des faces de l'échantillon. Cette technique est notamment profitable dans le cas des plaquettes pour lesquelles il est difficile de connaître l'indexation des petites faces latérales: la rotation autour de la normale aux grandes faces permet ainsi, dans un premier temps, de se placer au voisinage du faciès réel ce qui facilite l'ajustement ultérieur par la méthode du μ anisotrope.

La qualité de l'ajustement obtenu peut être estimée par la valeur finale du facteur d'accord $R_w(F^2)$ ainsi défini.

$$R_w(F^2) = [\sum W_i (I_i - A_i I)^2 / \sum W_i I_i^2]^{1/2}.$$

Il faut d'autre part que le μ_{ij} final soit isotrope dans la limite des écarts types des moindres carrés pour justifier le traitement effectué.

Pour tester cette méthode, nous avons calculé théoriquement la variation d'intensité qui serait obtenue pour quatre Ψ -scans (réflexions 001, 00 $\bar{1}$, 111 et 11 $\bar{1}$) sur un cristal cubique parallélépipédique de dimensions 0,4, 0,3 et 0,2 mm suivant \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} , et possédant un coefficient linéaire d'absorption de 10 mm⁻¹. Ce calcul réalisé par intégration numérique avec une grille 12 × 8 × 6 nous a fourni 54 observations réparties entre les quatre Ψ -scans pour lesquels nous avons supposé un facteur d'échelle égal à 10 000.

Plusieurs essais de la méthode ont ensuite été réalisés, en comportant soit des dimensions initiales, soit un μ différents de ceux ayant servi au calcul des 'observations' et en étudiant la valeur de ces paramètres obtenus après ajustement. Le Tableau 1 donne un résumé des essais effectués.

De l'étude des résultats contenus dans le Tableau 1 on peut déduire les conclusions suivantes:

- l'ajustement du μ (essais I et II) ou des dimensions (essais III et IV) connaissant les autres paramètres exactement, conduit toujours aux valeurs réelles, avec une très bonne précision. La convergence est toutefois plus lente lorsque l'erreur sur les dimensions n'est pas

Tableau 1. *Un résumé des essais effectués*

Essai n°	μ initial (mm ⁻¹)	μ ajusté (mm ⁻¹)	Dimensions initiales (mm)	Dimensions ajustées (mm)	Echelles ajustées (b)	Nombre de cycles	$R_w(F^2)$
(I)	11	10,002 (1)	0,40 0,30 0,20	(a)	10004 (2)	3	0,001
(II)	13	10,002 (1)	0,40 0,30 0,20	(a)	10004 (2)	3	0,001
(III)	10	(a)	0,36 0,27 0,18	0,400 0,300 0,200	10003 (3)	3	0,0003
(IV)	10	(a)	0,44 0,27 0,18	0,402 0,298 0,199	9970 (20)	9	0,003
(V)	12	11,101 (1)	0,36 0,27 0,18	0,361 0,271 0,181	10004 (2)	3	0,0002

(a) Paramètres non variés.

(b) Moyennes des quatre facteurs d'échelle.

du même signe pour toutes les faces, ce qui conduit à un μ_{ij} très anisotrope (essai IV). Cet effet était prévisible d'après ce qui a été dit sur l'application de (7).

— l'ajustement du μ et des dimensions (essai V) conduit à une séparation du μ_{ij} affiné en une partie isotrope venant s'ajouter au μ et à une partie anisotrope qui modifie les dimensions. Il en résulte que les paramètres ajustés quoique non exacts rendent remarquablement bien compte de l'absorption par le cristal comme en témoigne la valeur du $R_w(F^2)$. Ceci n'est pas surprenant et doit être rapproché du cas d'un cristal sphérique, de rayon R , où le couplage entre μ et dimension est total, l'absorption ne dépendant plus que du produit μR .

Notons enfin que l'ajustement du μ et des dimensions conduit à des facteurs d'échelle non biaisés, malgré les corrélations fortes existant entre ceux-ci et les μ_{ij} .

IV. Applications

Plusieurs séries de mesures de diffraction X ont été corrigées dans notre laboratoire en utilisant cette méthode. Nous allons donner ici quelques renseignements complémentaires pour son utilisation pratique.

Les Ψ -scans mesurés avec un pas de 5 à 15° dans l'intervalle 0–180° sont en général en nombre variant de 5 à 10 et spatialement choisis pour assurer une information complète sur le volume du cristal. Les réflexions sont d'autre part prises de force moyenne et dans un domaine d'angle de Bragg compris entre 15 et 25° afin d'éviter une extinction trop forte tout en gardant une influence suffisante de l'absorption. La taille de la grille utilisée dans *FACIES* est la même que celle qui sert à la correction de l'ensemble des mesures; ceci permet de compenser les erreurs d'intégration numérique dans le cas d'une grille comportant un nombre trop faible de points.

Pour les différents cristaux étudiés ($10 < \mu < 40 \text{ mm}^{-1}$) l'utilisation de *FACIES* a permis d'ajuster de quelques % les valeurs de μ et des dimensions ce qui se traduit par une chute de $R_w(F^2)$ allant jusqu'à 15% pour atteindre des valeurs finales comprises entre 2 et 7%. Dans tous les cas la convergence est rapide (trois à quatre cycles) et conduit toujours à un μ_{ij} quasiment isotrope.

Notons enfin que *FACIES* a permis de détecter et de corriger certaines légères erreurs d'indexation qui seraient passées inaperçues dans une correction de type classique.

V. Conclusion

L'utilisation de la méthode d'ajustement du μ anisotrope permet d'accroître et d'estimer la précision de la correction d'absorption. Cette technique, facilement mise en oeuvre est réalisée par le programme *FACIES* écrit en Fortran IV et disponible auprès des auteurs. Il ressort des études menées par cette méthode que la correction d'absorption peut, si l'on n'y prend garde, introduire une erreur systématique importante sur les mesures d'intensité diffractée.

Références

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
 COPPENS, P. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 253–257.
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 MOON, R. M. & SCHULL, C. G. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 805–812.