Acta Cryst. (1971). B**26**, 270

Influence des Décalages de Zéros en Diffractométrie sur Monocristaux

PAR G. C. BASSI ET J. C. GUITEL

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble et Laboratoire d'Electrostatique et Physique du Métal, Cedex No. 166, 38 *Grenoble Gare, France*

(*Reçu le* 6 *avril* 1970)

The influence of datum shifts on ω and χ shafts in orientation-matrix least-squares refinement is described together with methods for determining their values. The shift on ω has an effect which is a function of χ. On the other hand, the shift on χ has an overall effect. It often seems better to take account of datum shift than to use constraints in matrix least-squares determination.

Le bon usage d'un diffractomètre à trois ou quatre cercles est conditionné par la possibilité de savoir décrire le plus exactement possible la relation qui existe entre la position du monocristal sur la tête goniométrique et les axes du goniomètre lui-même. La méthode, maintenant bien connue (Busing & Levy, 1967), consiste à déterminer une matrice dite d'orientation **V** telle que:

$$\mathbf{h}_\varphi = \mathbf{V}\mathbf{h} \tag{1}$$

où **h** est la matrice colonne des indices de Miller et $\mathbf{h}_\varphi$ la matrice colonne représentant les composantes du même vecteur dans le repère lié à l'axe φ. Ces composantes permettent de calculer les valeurs des angles de positionnement ω, χ, φ pour amener le cristal en position de réflexion. La matrice **V** peut se déterminer directement si on connaît la rotation permettant d'amener en coïncidence le repère cartésien du cristal et le repère orthogonal lié à l'axe φ. Cette méthode est utilisable au début d'une étude, mais le besoin se fait en général rapidement sentir de déterminer cette matrice **V** par moindres carrés à l'aide d'observations sur les angles.

Les procédés à appliquer ont déjà été décrits, en particulier en ce qui concerne l'application de contraintes relatives au système de cristallisation (Busing & Levy, 1967; Shoemaker, 1969; Shoemaker & Bassi, 1970). Cependant, en pratique, des difficultés subsistent, qui rendent très difficile la détermination précise d'une telle matrice. Il convient en effet de tenir compte des déplacements des zéros de référence des mouvements χ et Ω. Le rôle d'un éventuel déplacement de zéro sur le mouvement 2θ (détection) est évident, et le zéro sur φ est arbitraire.

Rappel sur les équations

Posons
$$q = 2\sin\theta/\lambda \tag{2}$$

où θ est l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde.

Si on se place dans le cas particulier où $\omega=\theta$, ce qui, par définition correspond à une précession nulle ($\psi=0$), il vient:

$$\left.\begin{aligned} h_{\varphi1} &= q\cos\chi_0\cos\varphi_0 \\ h_{\varphi2} &= -q\cos\chi_0\sin\varphi_0 \\ h_{\varphi3} &= q\sin\chi_0\,. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

La convention utilisée ici est de placer Y_φ vers la source de radiation, Z_φ étant vertical, lorsque tous les mouvements sont au zéro.

Cette relation permet de calculer ω_0, χ_0, φ_0.

$$\left.\begin{aligned} q &= \sqrt{h_{\varphi1}^2+h_{\varphi2}^2+h_{\varphi3}^2} \\ \omega_0 &= \theta = \text{arc sin}\left(\frac{q\lambda}{2}\right) \\ \varphi_0 &= \text{atan}\,(-h_{\varphi2}/h_{\varphi1}) \\ \chi_0 &= \text{atan}\,(h_{\varphi3}, -h_{\varphi2}/\sin\varphi)\,. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

La procédure atan(X, Y), définie par Busing & Levy (1967), détermine l'angle pris entre $-\pi$ et $+\pi$, dont le sinus est X et le cosinus est Y.

Inversement les équations (3) et (1) permettent de procéder à la détermination de **V** par moindres carrés linéaires si l'on possède à des observations sur ω, χ, φ pour des **h** donnés. Il faut d'ailleurs remarquer que le système des moindres carrés se divise en trois sous-systèmes indépendants permettant de déterminer chacune des lignes de **V**; en conséquence, trois observations suffisent à la limite. Pour simplifier, nous nous placerons dans le système triclinique: il n'y a donc pas de contraintes à appliquer. L'expérience montre d'ailleurs que ces contraintes sont souvent bien inutiles.

Rôle du décalage sur ω

L'application des moindres carrés à l'aide de (3) et (1) suppose que les observations sont effectuées à $\omega=\theta$ où θ est l'angle de Bragg. Si pour une raison quelconque, la position du zéro de référence du mouvement Ω est décalée par rapport au zéro optique, l'observation ne se fait plus à $\omega=\theta$, mais à $\omega=\theta+\varepsilon$. Dans ce cas, les valeurs de ω, χ, φ ne sont plus relatives à une précession nulle, et les équations (3) ne s'appliquent plus. Il conviendrait alors d'appliquer les relations:

$$\left.\begin{aligned} h_{\varphi1} &= q[\cos(\omega-\theta)\cos\chi\cos\varphi - \sin(\omega-\theta)\sin\varphi] \\ h_{\varphi2} &= q[-\cos(\omega-\theta)\cos\chi\cos\varphi - \sin(\omega-\theta)\cos\varphi] \\ h_{\varphi3} &= q\cos(\omega-\theta)\sin\chi\,. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Pour placer Ω en position de Bragg il faut donc donner à ω la valeur numérique $\omega=\theta-\varepsilon=\theta+\Delta\omega$. Si le décalage $\Delta\omega$ reste petit, on peut penser pouvoir le négliger. Pourtant il n'en est rien.

Si on exprime les coordonnées angulaires (ω,χ,φ) en fonction de la précession ψ, il vient:

$$\left.\begin{array}{l}\omega=\theta+\text{atan}\,(-\sin\psi\cos\chi_0,\,\sin\chi_0)\\ \varphi=\varphi_0+\text{atan}\,(\sin\psi,\,\cos\psi\sin\chi_0)\\ \chi=\text{atan}\,\{\text{signe}\,(\sin\chi_0)\sqrt{\sin^2\psi+\cos^2\psi\sin^2\chi_0}\\ \quad\cos\psi\sin\chi_0\}\end{array}\right\}\qquad(6)$$

où signe $(\sin\chi_0)$ vaut $+1$ pour $\sin\chi_0\geq 0$ et -1 si $\sin\chi_0<0$.

Travailler à $\omega=\theta+\varepsilon$ revient à appliquer au cristal un mouvement de précession ψ petit. Dans ce cas:

$$\varphi=\varphi_0+\frac{\psi}{\sin\chi_0}\qquad(7)$$

$$\varepsilon=\frac{-\psi\cos\chi_0}{\sin\chi_0}=-\Delta\omega\,.\qquad(8)$$

D'où la formule fondamentale:

$$\varphi=\varphi_0+\frac{\Delta\omega}{\cos\chi_0}\,.\qquad(9)$$

Cette formule montre, en particulier, qu'il est totalement vain d'essayer d'utiliser des observations à des valeurs de χ proches de $\pi/2$, les valeurs de φ obtenues étant très éloignées des valeurs recherchées φ_0 utilisables dans (3), même si $\Delta\omega$ est petit, de l'ordre de quelques centièmes de degré. Il est donc nécessaire de connaître très exactement la valeur de $\Delta\omega$ pour être certain de faire des observations à $\omega+\Delta\omega=\theta$, angle de Bragg.

Détermination du décalage $\Delta\omega$

Parmi les diverses méthodes possibles, nous en indiquerons deux faciles à mettre en œuvre.

On peut utiliser un cristal de référence placé de façon à présenter un plan de réflexion perpendiculaire à l'axe φ. Dans ce cas, $\chi_0=\pm\pi/2$ et ψ est confondu avec φ. Seule la position $\omega=\theta$ permet d'obtenir une variation d'intensité nulle (aux phénomènes d'absorption près) pour une rotation de 2π autour de l'axe φ. La perpendicularité du plan de réflexion et de l'axe φ est fondamentale et peut être obtenue en corrigeant les variations d'intensités par moitié sur la tête goniométrique et par moitié sur le mouvement Ω.

Un autre procédé permet d'utiliser un cristal en position quelconque. Si on utilise dans les moindres carrés des observations à $\omega\neq\theta$, l'accord sur φ obtenu en calculant les nouvelles positions $(\omega_{\text{calc}},\chi_{\text{calc}},\varphi_{\text{calc}})$ est d'autant plus mauvais que χ_{calc} tend vers $\pi/2$. Comme les valeurs calculées φ_{calc} tendent à représenter φ_0, en appliquant la relation (9), il vient:

$$\Delta\omega_{\text{calc}}=(\varphi_{\text{obs}}-\varphi_{\text{calc}})\cos\chi_0\qquad(10)$$

et comme $\cos\chi_0$ n'est jamais très différent de $\cos\chi_{\text{calc}}$:

$$\Delta\omega_{\text{calc}}=(\varphi_{\text{obs}}-\varphi_{\text{calc}})\cos\chi_{\text{calc}}\,.\qquad(11)$$

Appliquant ce $\Delta\omega_{\text{calc}}$, on recommence une série de mesures à des valeurs $\omega=\theta+\Delta\omega_{\text{calc}}$, puis à nouveau la relation (11).

Le processus est convergent dans tous les cas. L'expérience montre qu'en utilisant $2\Delta\omega_{\text{calc}}$ au lieu de $\Delta\omega_{\text{calc}}$ on obtient la convergence en trois itérations au plus.

Le décalage sur χ

Un décalage $\Delta\chi$ du zéro du mouvement χ conduit à utiliser des valeurs:

$$\chi_{\text{obs}}=\chi+\Delta\chi\,.\qquad(12)$$

L'action est moins nette sur le résultat de l'affinement. L'accord entre valeurs calculées et observées reste dans l'ensemble très mauvais, même si on prend la précaution de tenir compte de $\Delta\omega$. Ceci provient de ce que les valeurs de $\mathbf{h}_\varphi$ ne sont pas correctes. Ainsi, calculant sur 10 observations la somme des carrés des écarts entre valeurs de φ observées et calculées, exprimées en centièmes de degré, pour des décalages $\Delta\chi$ de 0, 0,20 et 0,50 degrés, on a trouvé pour un cristal hexagonal, respectivement: 3057, 256 et 11. La valeur correcte de $\Delta\chi$ est d'ailleurs 0,50 dans ce cas. En général, l'amélioration obtenue est spectaculaire. La détermination de $\Delta\chi$ se fait très facilement en effectuant des observations à $\omega=\theta$ sur des paires de réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. En effet, d'après (4):

$$\chi_0(hkl)=-\chi_0(\bar{h}\bar{k}\bar{l})\qquad(13)$$

Tenant compte de (12) il vient:

$$2\Delta\chi=\chi_{\text{obs}}(hkl)+\chi_{\text{obs}}(\bar{h}\bar{k}\bar{l})\,.\qquad(14)$$

Un petit nombre d'observations suffit. Il est toutefois préférable d'opérer à des valeurs de θ assez grandes, car la variation d'intensité en fonction de χ est lente pour des valeurs faibles de θ, et aigüe pour des valeurs grandes.

Conclusion

Il convient de déterminer avec précision les décalages de zéros. Dans les diffractomètres où la détection de la position des axes ne se fait pas directement sur les axes eux-mêmes, il faut tenir compte des jeux de la reproductibilité des positionnements surtout en ce qui concerne ω. Il est bon de différencier l'effet de $\Delta\omega$, qui croît avec χ, et celui de $\Delta\chi$, qui est global. Enfin, dans bien des cas, il est plus rentable de déterminer et utiliser les valeurs de $\Delta\omega$ et $\Delta\chi$ que d'appliquer d'éventuelles contraintes de symétrie dans l'affinement de la matrice de positionnement.

Références

Busing, W. R. & Levy, H. A. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 457.
Shoemaker, D. P. (1969). *Acta Cryst.* A**25**, 575.
Shoemaker, D. P. & Bassi, G. C. (1970). *Acta Cryst.* A**26**, 97.