

Les facteurs d'accord dans FullProf

T.R. / Rennes - Mars 2003
D'après « FullProf_Manual », J. Rodriguez-Carvajal

La méthode Rietveld consiste à affiner la structure cristalline (et/ou magnétique) en minimisant la différence au carré pondérée entre les diagrammes observés et calculés en fonction d'un vecteur contenant les paramètres à affiner \mathbf{b} :

$$C^2 = \sum_{i=1}^n w_i \cdot \{y_i - y_{ci}(\mathbf{b})\}^2 \quad (1)$$

$$w_i = \frac{1}{S^2} \quad (1)$$

où S^2 est la variance de l'« observation » y_i et \mathbf{b} un vecteur contenant les différents paramètres affinés.

Les facteurs R de profil :

Plusieurs facteurs d'accord entre les profils observés et calculés sont définis, de manière à quantifier la validité d'un modèle structural. Dans FullProf, deux types d'indices sont calculés, pour deux significations de l'indice n . Dans un premier cas, n est le nombre de points utilisés dans l'affinement ($n = \text{NPTS} - \text{NEXC} =$ nombre total de points dans le diagramme moins le nombre de points dans les zones exclues). Dans le second cas, seuls les points dans des zones où contribuent des réflexions de Bragg sont pris en compte :

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_i |y_i^{obs}|}$$

R-profil

R profil pondéré
$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_i w_i \cdot |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{\sum_i w_i \cdot |y_i^{obs}|^2} \right]^{1/2}$$

R profil pondéré attendu
$$R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i \cdot |y_i^{obs}|^2} \right]^{1/2}$$

N : nombre de points dans le diagramme

P : nombre de paramètres affinés

C : nombre de contraintes entre les paramètres affinés

Chi carré réduit
$$c_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

$$c_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{100 \cdot \left[\frac{\sum_i w_i \cdot |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{\sum_i w_i \cdot |y_i^{obs}|^2} \right]}{100 \cdot \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i \cdot |y_i^{obs}|^2} \right]} = \frac{\sum_i w_i \cdot |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{N - P + C} = \frac{c^2}{N - P + C}$$

« Goodness of fit »
$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

remarques importantes:

- la somme soit être étendue à toute la région dans laquelle les réflexions de Bragg contribuent
- les dénominateurs dans R_p et R_{wp} contiennent (ou pas) les contributions du bruit de fond. Les facteurs calculés à partir des y_i corrigés du bruit de fond sont appelés facteurs d'accord conventionnels, et notés cR_p et cR_{wp} . Les numérateurs étant

constants, les valeurs des facteurs d'accord conventionnels seront donc plus importantes que celles de R_p et R_{wp}

Les facteurs R cristallographiques :

Bien que l'affinement Rietveld soit un affinement du profil d'un diagramme de diffraction sur poudres (et non des intensités intégrées), on définit également des facteurs d'accord cristallographiques pour faire le lien avec les facteurs d'accord utilisés lors de résolutions structurales avec des données en provenance d'un monocristal (affinement d'intensités intégrées)

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum_k |I_k^{obs} - I_k^{calc}|}{\sum_k |I_k^{obs}|}$$

R-Bragg

$$R_F = 100 \cdot \frac{\sum_k |F_k^{obs} - F_k^{calc}|}{\sum_k |F_k^{obs}|}$$

R_F

Remarque importante : les intensités intégrées « observées » sont calculées à partir du modèle structural (intensités calculées) :

$$I_k^{obs} = I_k^{calc} \cdot \sum_i \left\{ \Omega(T_i - T_k) \cdot \frac{(y_i^{obs} - b_i)}{(y_i^{calc} - b_i)} \right\}$$

$$F_k^{obs} = \sqrt{\frac{I_k^{obs}}{jLP}}$$

Points importants :

- les valeurs en absolu des facteurs d'accord sur le profil n'ont que peu de signification puisque leurs valeurs dépendent de la qualité des données et de la validité du modèle structural utilisé.

On peut facilement illustrer ce propos en regardant l'évolution de l'affinement de données simulées en faisant varier le facteur d'échelle : bien que le modèle structural soit parfait (puisque issu d'une simulation), on peut, pour une faible statistique de comptage (faible facteur d'échelle), obtenir des facteurs élevés.

- les valeurs de ces facteurs R de profil obtenus lors d'un affinement des données sans tenir compte d'un modèle structural (« whole profile fitting ») donnent une idée des valeurs attendues pour le meilleur modèle structural
- les paramètres les plus importants traduisant la qualité de l'affinement sont :
 - l'absence de désaccord important dans le tracé des diagrammes observés et calculés
 - la signification physique du modèle structural final

Bien que très couramment utilisés, les facteurs d'accord R_p et R_{vp} ne sont pas satisfaisant d'un point de vue statistique. Ainsi, un certain nombre de paramètres plus significatifs sont calculés dans FullProf :

- la déviance [A. Antoniadis et al] est définie ainsi :

$$D = 2 \sum_i \left\{ y_i \ln \left(\frac{y_i}{y_{c,i}} \right) - (y_i - y_{ci}) \right\}$$

- A partir de la déviance, il est possible de dériver deux autres mesures d'accord qui sont utilisés comme critère d'évaluation d'un modèle (quelque chose d'analogue au critère d'Hamilton). Ces critères prennent en compte à la fois le « goodness of fit » d'un modèle et le nombre de paramètres utilisés pour atteindre la convergence de l'affinement. Ils prennent la forme :

$$Q = D + a \cdot p$$

où p est le nombre de paramètres affinés et a représente le *cout* d'affiner un paramètre supplémentaire. Le critère d'information de Akaike utilise $a=2$ tandis que le critère de Schwartz utilise $a=\ln(p)$.

- Les paramètres statistiques de Durbin-Watson : d et Q_D . Ce paramètre statistique qui mesure la corrélation entre résidus adjacents (corrélations sérielles) est défini ainsi :

$$d = \frac{\sum_{i=2}^n \left\{ \left[w_i (y_i - y_i^c)^2 - w_{i-1} (y_{i-1} - y_{i-1}^c)^2 \right] \right\}}{\sum_i \left\{ w_i (y_i - y_i^c)^2 \right\}}$$

La corrélation sérielle est testée (avec un niveau de confiance de 99.9%) en comparant la valeur de d à celle de Q_D qui est donnée par la relation :

$$Q_D = 2 \left\{ \frac{n-1}{n-p} - \frac{3.0901}{\sqrt{n+2}} \right\}$$

Trois cas peuvent se présenter :

1. $d < Q_D$: il existe une corrélation sérielle positive : les valeurs successives des résidus tendent à avoir le même signe. C'est la situation la plus fréquente en affinement de profil
2. $Q_D < d < 4Q_D$: il n'existe pas de corrélation
3. $d < 4Q_D$: il existe une corrélation sérielle négative : les valeurs successives des résidus tendent à avoir des signes opposés.

Références :

- Rietveld H.M
Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement
Acta Cryst., 22, 151-1152 (1967)
- E. Jansen, W. Schäfer and G. Will
R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement
J. Appl. Cryst. (1994) 27, 492-496
- L.B. McCusler, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër and P. Scardi
Rietveld refinement guidelines
J. Appl. Cryst. (1999) 32, 36-50
- A. Antoniadis, J. Bernoyer and A. Filhol
- **Maximum-likelihood methods in powder diffraction refinements**
Acta Cryst A46, 692 (1990)
- R.J. Hill and H.D. Flack
- **The use of the Durbin-Watson d statistic in Rietveld analysis**
J. Appl. Cryst. 20, 356 (1987)