

Quelques notions fondamentales de la méthode Rietveld

T.R. / La Laguna - Juin 2001

(d'après : « *The Rietveld Method in Practice : the program FullProf* », notes prepared for the Nordic Research Course, 8-19 August 1994, Studsvik and Uppsala, Juan Rodriguez-Carvajal)

Dans les traitements modernes de diagrammes de diffraction sur poudres, la méthode Rietveld (M.R.)¹ est communément utilisée. Dans la M.R. classique, la somme pondérée des différences au carré entre y_{obs} et y_{calc} est minimisée. Si le jeu de paramètres du modèle à affiner est $\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p)$, la méthode Rietveld tend à minimiser la fonction χ^2 :

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

où w_i est l'inverse de la variance s^2 associée à l'observation i . Dans le cas d'un diagramme de diffraction sur poudres, les comptages $y_{calc}(i)$ en chaque point i sont calculés de la manière suivante :

$$y_{ci} = \sum_{\mathbf{H}} I_{\mathbf{H}} \cdot \Omega(T_i - T_{\mathbf{H}}) + B_i$$

où la variable T représente la variable de diffusion (angle de diffusion 2θ , temps de vol t , ou module du vecteur de diffusion Q). \mathbf{H} correspond aux pics de Bragg qui contribuent à l'observation discrète i . $I_{\mathbf{H}}$ est l'intensité intégrée de la réflexion \mathbf{H} et $\Omega(T_i - T_{\mathbf{H}})$ est la valeur de la fonction de profil normalisée à la position T_i de la réflexion de Bragg à la position $T_{\mathbf{H}}$. Finalement, B_i est la contribution du bruit de fond au comptage, provenant de diverses sources (diffusion diffuse, diffusion incohérente, inélastique, environnement de l'échantillon ...).

Les fonctions I , Ω et B sont calculées sur la base d'un modèle structural particulier et de fonctions plus ou moins empiriques dépendant d'un certain nombre de paramètres ajustables.

L'intensité intégrée pour une réflexion de Bragg est donnée par la relation :

$$I_{\mathbf{H}} = \{jLAOEF^2\}_{\mathbf{H}}$$

¹ H.M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969)

où j est le facteur de multiplicité de la réflexion \mathbf{H} ,
 L le facteur de Lorentz,
 A la correction d'absorption,
 O la fonction de correction de l'orientation préférentielle,
 E la correction de l'extinction primaire, et
 F le facteur de structure dans la maille unitaire moyenne.

Note : le lecteur pourra trouver un complément d'informations concernant la M.R. dans les articles de la référence ².

La procédure utilisée pour minimiser l'expression (1) est itérative car le problème à résoudre est un système d'équations non linéaires. Si la statistique de comptage suit une loi de type distribution de Poisson et que le taux de comptage est suffisamment élevé pour se rapprocher d'une gaussienne, alors la variance associée à chaque observation y_i est l'observation y_i elle-même :

$$\mathbf{s}^2 = y_{iobs}$$

La condition de minimum pour χ^2 par rapport aux paramètres β implique que le gradient de la fonction $(\partial \chi^2 / \partial \mathbf{b})$ est nul. Une expansion en série de Taylor de $y_{i\text{calc}}(\mathbf{b})$ autour d'un jeu de paramètres initiaux β_0 permet l'application d'un processus itératif. Les déplacements appliqués à chaque paramètre à chaque cycle pour diminuer la valeur de χ^2 sont obtenus à partir de la résolution d'un système linéaire d'équations, dites équations normales : $A \cdot \partial \mathbf{b} = b$, où la matrice symétrique A , de dimension $P \times P$ (P est le nombre de d'éléments de β , c'est à dire le nombre de paramètres affinis), a pour composantes :

$$A_{kl} = \sum_i w_i \left(\frac{\partial y_{i\text{calc}}(\mathbf{b}_0)}{\partial \mathbf{b}_k} \right) \left(\frac{\partial y_{i\text{calc}}(\mathbf{b}_0)}{\partial \mathbf{b}_l} \right)$$

et

$$b_k = \sum_i w_i \cdot (y_i - y_{i\text{calc}}(\mathbf{b}_0)) \left(\frac{\partial y_{i\text{calc}}(\mathbf{b}_0)}{\partial \mathbf{b}_k} \right)$$

² A.K. Chettham and J.C. Taylor, Profile Analysis of Powder Diffraction Data: its scope, Limitations and Applications in Solid State Chemistry, J. Solid State Chem., 21, 253 (1977)
A. Albinati and B.T.M. Willis, The Rietveld Method in Neutron and Synchrotron Powder Diffraction, Chemica Scripta 26A, 119 (1985)

Les équations normales de la procédure de moindres carrés non linéaires prennent alors la forme :

$$\sum_l A_{kl} \cdot \delta b_l = b_k$$

Les déplacements $\delta\beta$ des paramètres obtenus en résolvant la relation précédente sont ajoutés aux valeurs initiales des paramètres, ce qui donne un nouveau jeu de paramètres $\beta_n = \beta_0 + \delta\beta$, qui se rapprochent du jeu optimal de paramètres β_m . Les nouveaux paramètres sont alors reconsidérés comme des paramètres de départ pour le cycle suivant et le procédé est répété jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit satisfait.

Les déviations standards des paramètres ajustés sont calculés suivant l'expression :

$$s^2(\mathbf{b}_i) = A_{ii}^{-1} \cdot \mathbf{c}_v^2$$

où $\mathbf{c}_v^2 = \mathbf{c}^2 / (N - P)$ est appelé le χ^2 réduit ou le « goodness of fit » (*g.o.f.*)