

La méthode Rietveld :

La méthode Rietveld est une méthode de raffinement des spectres de rayons X permettant :

- de raffiner la structure d'un minéral
- de faire une analyse quantitative des différents minéraux présents.

Pour l'analyse quantitative, cette méthode présente comme avantages par rapport à la méthode du comptage de points :

- une plus grande rapidité
- une meilleure précision
- une possibilité de dosage de l'amorphe

Limitation de la méthode : pour pouvoir utiliser cette méthode, nous devons disposer :

- d'un spectre entièrement identifié
- d'un bon modèle de la structure cristallographique

Le raffinement qui consiste à calculer un spectre théorique le plus proche possible du spectre observé, est effectué en utilisant l'équation :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_p^1}^{k_p^p} G_{ik}^p I_k$$

Où  $y_{ic}$  est l'intensité calculée en un point,  $y_{ib}$  est l'intensité calculée de background en ce point,  $G_{ik}$  la fonction normalisée du profil du pic,  $I_k$  est l'intensité de la  $k^{\text{ème}}$  réflexion contribuant à l'intensité au point  $i$  et  $p$  représente les phases possibles présentes dans l'échantillon.

Le background  $y_{ib}$  peut être calculé à l'aide d'une série de fonctions mathématiques. Nous utiliserons dans le cadre de ce tp une polynomiale de cinquième ordre.

Le profil des pics  $G_{ik}$  est lui aussi calculé à l'aide d'une fonction mathématique. Dans le cadre de ce tp, nous utiliserons la plus simple qui est la fonction Voigt.

L'intensité  $I_k$  est calculée à l'aide de l'équation :

$$I_k = SM_k L_k |F_k|^2 P_k A_k E_k$$

Où  $S$  est le facteur d'échelle,  $M_k$  est le facteur de multiplicité,  $L_k$  est le facteur de polarisation (constante instrumentale),  $F_k$  est le facteur de structure,  $P_k$  est le facteur qui tient compte des orientations préférentielles,  $A_k$  est le facteur d'absorption et  $E_k$  est le facteur d'extinction de pics.

En pratique :

Pour fonctionner, le programme Rietica a besoin de 2 fichiers :

- un fichier contenant le spectre à raffiner (.dat ou .xy)
- un fichier contenant les paramètres du réseau des phases à raffiner (.inp)

La construction du fichier .inp passe par les étapes suivantes :

- recherche dans le logiciel Retrieve et sauvegarde sous la forme de fichiers CIF des différentes phases présentes dans le spectre à raffiner
- création dans Rietica d'un nouveau fichier (new input)
- ajout dans phases des différentes phases à partir des fichiers cif (attention, le logiciel ne lit pas correctement ces fichiers, il est donc nécessaire de vérifier le groupe spatial, d'effacer le ou les derniers atomes qui sont vides et de corriger le nombre d'atomes par maille (n))
- vérification des différents paramètres instrumentaux :
  - o histograms :
    - X-ray Data
    - $2\theta$  min/max = 15 à 90
    - $2\theta$  0.02
    - Wavelength 1 = 1.5406
    - Wavelength 2 = 1.5443
    - Ratio = 0.514
    - Base Width = 8
    - Hist. Weighting = 1
    - Polarization = 0.8

Lorsque tout cela est fait, le raffinement peut commencer en effectuant dans l'ordre :

- 1) Les trois premiers termes de la polynomiale représentant le background
- 2) Le zéro
- 3) Le facteur d'échelle
- 4) Le W
- 5) Les facteurs a, b, c et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (attention, ne pas raffiner les angles : 90, 120, ...)
- 6) U et V
- 7) Ensuite, on décoche tout
- 8) On raffine les facteurs x, y, z des différents éléments avec dans l'ordre :
  - a) O
  - b) Si
  - c) Na, Ca, K
  - d) Al, Mg, Fe
- 9) Attention, ne jamais raffiner les positions fixes (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ , ...)
- 10) Raffiner les orientations préférentielles (Attention, ne jamais raffiner en même temps les orientations préférentielles et les positions atomiques car les deux ont une influence sur l'intensité des raies.

Remarque :

- ce logiciel a été conçu pour pouvoir effectuer des raffinements sur des spectres de rayons X et sur des spectres de neutrons. C'est pourquoi, certaines options ne seront pas utilisées car elles sont inutiles pour les spectres de rayons X.