

17 juin 2013

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMCEM
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



Laboratoire de Physique Théorique

THÈSE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN PHYSIQUE

Présentée par
Mr Sidi Mohammed MESLI

Sur le Thème

**Modélisation Structurale des Verres de Fluorures:
BaMn(Fe/V)F₇ par la Simulation Reverse Monte Carlo
Hybride (HRMC)**

Soutenue publiquement le 12 Juin 2013, devant le Jury composé de :

Président	Mustapha BENMOUNA	Professeur	U. de Tlemcen
Directeur de thèse	Mohammed KOTBI	Professeur	U. de Tlemcen
Examineurs	Oukacha ABBES	Professeur	U. de Saida
	Abdelhak BOUSSAID	M. de conférence A	U. de Tlemcen
	Boumediène LASRI	M. de conférence A	U. de Saida
	Boumediène DALI YOUCEF	M. de conférence A	U. de Tlemcen

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier *Allah* sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Mohammed KOTBI qui a dirigé cette thèse. Je le remercie pour ses précieux conseils, ainsi que pour l'obtention du code RMC, et les données de la diffusion neutronique pour le système étudié, enregistrées à ILL (Grenoble).

Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer : Monsieur le Professeur Mustapha BENMOUNA (Université de Tlemcen) en qualité de président du jury, Messieurs : Oukacha ABBES et Boumediène LASRI (Université de Saïda), Abdelhak BOUSSAID et Boumediène DALI YOUCEF (Université de Tlemcen) en qualité d'examineurs.

Les résultats de ce travail sont le fruit de la collaboration avec mon collègue de travail monsieur : Mohamed HABCHI. Je le remercie pour sa disponibilité ainsi que le partage de ses idées et ses connaissances.

Je témoigne ici ma plus grande reconnaissance à mes amis (G. Boumèdiene, B. Morthada, B. Karim, B. Khirédine) pour leur soutien, et leur aide.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans le soutien de ma famille. Je dédie ce travail à l'âme de mon défunt père, ma mère, ma femme , et à mes deux adorés Adnane et Maysa. Aucune distance ne fut trop importante pour empêcher votre amour. Merci de m'avoir portée et supportée au cours de toutes ces années . . .

”Cette réussite est la votre”.

Table des matières

INTRODUCTION	2
1 VERRES ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATIONS	3
1.1 Qu'est-ce que le verre?	4
1.1.1 Définition macroscopique	4
1.1.2 Température de la transition vitreuse	5
1.1.3 Obtention d'un verre	6
1.2 Approche structurale	7
1.2.1 Classification des verres	7
1.2.2 Les verres d'halogénures	7
1.2.3 Modèle structural des verres de fluorures	8
1.3 Caractérisation des verres par diffraction : Rayon X - Neutrons	13
1.3.1 Description du formalisme	13
1.3.2 Diffusion des Neutrons et des Rayons X	20
1.3.3 Complémentarité des simulations numériques	25
Bibliographie	26
2 MÉCANIQUE STATISTIQUE ET SIMULATIONS NUMÉRIQUES	29
Introduction	29
2.1 Les ensembles de la mécanique statistique	30
2.1.1 Ensemble microcanonique	30
2.1.2 Ensemble canonique	31
2.1.3 Ensemble grand-canonique	31
2.2 Simulations numériques	32
2.2.1 Les potentiels d'interactions (champs de forces)	33

2.2.2	La Dynamique Moléculaire	35
2.2.3	Les méthodes de Monte Carlo	36
2.2.4	Comparaison des méthodes classiques	39
2.2.5	Limitations des méthodes classiques	40
	Bibliographie	40
3	LA MODÉLISATION REVERSE MONTE CARLO (RMC)	43
	Introduction	44
3.1	La Méthode Reverse Monte Carlo (RMC)	45
3.1.1	Algorithme de la méthode	45
3.1.2	Les contraintes utilisées	50
3.1.3	Cohérence des données et des contraintes	52
3.1.4	L'élaboration des configurations initiales	54
3.2	Discussions des critiques sur la RMC	56
3.3	Variations et méthodes connexes de la RMC	58
3.3.1	Molécules rigides	59
3.3.2	La méthode de convolution pour les matériaux de poudre cristallins	60
3.3.3	D'autres variations	61
3.3.4	Méthodes d'affinement d'un potentiel	62
3.3.5	La Reverse Monte Carlo Hybride (HRMC)	65
	Bibliographie	66
4	MODÉLISATION STRUCTURALE DES VERRES $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$	69
	Introduction	69
4.1	Présentation du système étudié	71
4.1.1	Procédure expérimentale	72
4.2	Structure des verres $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$	73
4.3	Modélisation structurale du $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ par RMC	77
4.3.1	Détails de la simulation	77
4.3.2	Résultats et discussions	79
4.4	Modélisation structurale du $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ par HRMC	85
4.4.1	Choix du potentiel d'interactions	86
4.4.2	Étude de la validité du potentiel choisi dans les verres de fluorures	86
4.4.3	Résultats et discussions	87

4.5 Conclusion	92
Bibliographie	92
CONCLUSION	96
Annexe A	97
Annexe B	99
Annexe C	109
Annexe D	117

Table des figures

1.1	Évolution du volume molaire V_M en fonction de la température, phénomène de la transition vitreuse	6
1.2	Spectres de transmission du verre de silice, d'un verre de fluorure et d'un verre de chalcogénures.	8
1.3	Tétraèdres (en haut) et octaèdres (en bas) ont lié en partageant : (a) les sommets, (b) les arêtes, et (c) les faces [16, 17].	9
1.4	Cavités canoniques de Bernal [2] déterminée pour un empilement compact aléatoire de sphères dures de taille unique, a) tétraèdre, b) octaèdre, c) prisme trigonal ou icosaèdre, d) anti-prisme d'Archimède et e) dodécaèdre tétragonal.	9
1.5	Rapports de rayon critique pour différents nombres de coordination [19].	10
1.6	La disposition des cations formateurs (polyèdres en jaune), et modificateurs (en rouge) dans une structure de verre.	11
1.7	La structure des verres $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$, par la simulation (RMC). Polyèdres (cations formateurs) $(\text{Fe}, \text{V})\text{F}_6$ en bleu, polyèdres (cations intermédiaires) MnF_6 en vert, atomes de Ba (cations modificateurs) en jaune [20].	12
1.8	Fonction de distribution de paires $g(r)$ du fluor à la température 511 K [21].	15
1.9	Exemple de facteur de structure $S(Q)$ d'un liquide indiquant les régions en Q liées à différents aspects de la structure. D'après Chieux [22].	17
1.10	Facteur de structure $S(q)$ pour différents matériaux. Le $S(q)$ pour un gaz est dans le cas ρ tend vers 0.	18
1.11	Représentation schématique d'une expérience de diffusion de neutrons ou de rayons X	21
1.12	Les grandeurs relatives des longueurs de diffusion b pour les neutrons et $f(Q)$ pour les rayons X. D'après Bacon [27]	22

2.1	Composantes du Champ de Force. De gauche à droite : Déformations des liaisons, angles, dièdres et interactions non-liées.	35
3.1	Exemple de modélisation RMC d'un système d'essai simple. L'évolution de la configuration (plane) est représentée à droite, et à gauche sont comparées les fonctions $g^C(r)$ calculé (trait continu) et $g^E(r)$ expérimentale (pointillée). $g^E(r)$ est obtenue par simulation MMC employant un potentiel de Lennard-Jones. La configuration initiale est placée en haut de la figure, suivie par deux configurations intermédiaires puis la configuration finale en bas. 2500 déplacements atomiques ont été acceptés. (le bruit statique de $g^C(r)$ provient de la petite taille de la configuration) [9].	48
3.2	Facteurs de structure expérimentaux (courbes continues) pour du silice (SiO_2 vitreux) mesurés par (a) diffraction des neutrons et (b) diffraction des rayons X et comparés aux affinements RMC (tirets). En (c) sont représentés les facteurs de structure partiels $g_{\text{SiO}}(r)$ (trait continu), $g_{\text{OO}}(r)$ (tirets) et $g_{\text{SiSi}}(r)$ (pointillé) obtenus du modèle RMC.	53
3.3	(a) Facteur de structure expérimental $S^E(Q)$ pour ND_4Cl [34] (b) sa convolution $S_L^E(Q)$ (courbe continue) et son affinement RMC (tirets).	61
3.4	La fonction de densité spatiale de l'eau déterminée par modélisation EPSR [31] Au centre de l'image se voient une molécule d'eau et un repère cartésien. Les surfaces de densité autour de cette molécule centrale correspondent à la densité relative des molécules d'eau en fonction des coordonnées polaire(r, θ, φ) liés au repère cartésien. L'iso-surface montrée correspond à une densité de $1.35 \times$ la densité de l'eau en état massif.	64
4.1	(De haut en bas) : (à gauche) Les groupes Mn_2F_{10} reliés par partage des coins aux six octaèdres FeF_6 dans la structure BaMnFeF_7 . (à droite) L'octaèdre FeF_6 relié seulement par 3 groupes Mn_2F_{10} dans la même structure. (en bas) Vue stéréoscopique de la structure BaMnFeF_7 pour montrer un réseau d'octaèdres.	75
4.2	La structure cristalline des verres $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ par la simulation RMC. Les polyèdres $(\text{Fe}, \text{V})\text{F}_6$ (en bleu), les polyèdres MnF_6 (en vert), atomes de Ba (en jaune) [17].	76

4.3	Comparaison des résultats expérimentaux à celles de la simulation RMC, des fonctions de corrélations totales $H(r)$: (a) BaMnFeF ₇ et (b) BaMnVF ₇	79
4.4	Les fonctions de distributions de paires par la simulation RMC : $g_{FF}(r)$ (a), $g_{FeF}(r)$ (b), $g_{MnF}(r)$ (c) et $g_{BaF}(r)$ (d).	81
4.5	Les fonctions de distributions de paires par la simulation RMC : $g_{BaFe}(r)$ (a), $g_{FeMn}(r)$ (b) et $g_{BaMn}(r)$ (c).	83
4.6	Les fonctions de distributions de paires par la simulation RMC : $g_{BaBa}(r)$ (d), $g_{FeFe}(r)$ (e) et $g_{MnMn}(r)$ (f).	84
4.7	Comparaison des résultats expérimentaux à celles des simulations RMC et HRMC , des fonctions de corrélations totales $H(r)$: (a) BaMnFeF ₇ et (b) BaMnVF ₇	88
4.8	Les fonctions de distributions de paires par les simulations RMC et HRMC : $g_{FF}(r)$ (a), $g_{FeF}(r)$ (b), $g_{MnF}(r)$ (c) et $g_{BaF}(r)$ (d).	89
4.9	Les fonctions de distributions de paires par les simulation RMC et HRMC : $g_{BaFe}(r)$ (a), $g_{FeMn}(r)$ (b) et $g_{BaMn}(r)$ (c).	90
4.10	Les fonctions de distributions de paires par les simulations RMC et HRMC : $g_{BaBa}(r)$ (d), $g_{FeFe}(r)$ (e) et $g_{MnMn}(r)$ (f).	91

Liste des tableaux

1.1	Les températures de transition vitreuse de quelques verres [1].	5
4.1	La longueur de diffusion b pour les différents éléments des verres BaMn(Fe/V)F ₇	73
4.2	Les coefficients $W_{\alpha\beta}$ des partielles pour le BaMnFeF ₇ et le BaMnVF ₇	73
4.3	N_i indique le nombre de chaque type d'atome i ($i = \text{Ba, Fe, Mn, F}$), ρ la densité atomique totale et L la longueur de la boîte de simulation.	78
4.4	r_{Cij} les distances de coupure interatomique (<i>cut-off</i>).	78
4.5	Les paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour les interactions similaires.	87

INTRODUCTION

Les verres sont connus et utilisés depuis très longtemps. Leur composition a été, au fil des siècles, améliorée pour en faire de nos jours des objets courants, voire indispensables. Néanmoins, même si les techniques de fabrication des verres est très bien maîtrisées, la formation de cet état de la matière est encore actuellement imparfaitement comprise, et son analyse reste délicate à réaliser. En particulier, les phénomènes physiques qui régissent la formation d'un verre lors du refroidissement d'un liquide fondu ne sont pas tous bien compris.

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'application, plusieurs grandes familles. La famille dont l'usage est le plus répandu est la famille de verre d'oxyde. Actuellement, elle représente plus de 90% des verres produits.

Pour pouvoir développer des fibres optiques transmettant l'infrarouge, une série de verres fluorés à base de zirconium fut décrite en 1975. Une autre famille de verres fluorés fut découvert en 1979 nommée "*verres de fluorures de métaux de transition 3d*" qui fait l'objet de nombreuses études structurales. Le $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ par exemple, les verres dont nous voulons faire une modélisation structurale, font partie de cette famille.

Il est probable que certains phénomènes ou propriétés des verres découlent de la présence de motifs ou entités structurales particulières du réseau vitreux. Ces entités structurales résultent soit de l'expérience, soit de la simulation numérique ou d'une combinaison entre les deux. Les techniques expérimentales telle que la méthode de la diffusion neutronique ou de rayons X, permettant d'accéder à la fonction de distribution de paires, donnent des représentations unidimensionnelles du réseau tridimensionnel. Les informations sont nécessairement moyennées et ne permettent pas de distinguer des détails ponctuels de la structure, alors de nombreux espoirs dans la connaissance de la structure des verres résident dans la modélisation. Plusieurs méthodes numériques étés utilisées pour la caractérisation

des matériaux, on compte parmi elles les méthodes directes (ex : la Dynamique Moléculaire (DM) et les méthodes Monte Carlo (MC)) qui sont tributaire d'un modèle de potentiel, et les méthodes inverses (ex : la méthode Reverse Monte Carlo (RMC)), basées sur les données expérimentales et des contraintes géométriques. La RMC peut s'appliquer sans avoir recours à un modèle de potentiel, mais ses résultats sont accompagnés d'artefacts (structures non physique).

En vue de la disponibilité des données expérimentales, l'objectif de cette étude est basé sur la modélisation structurale des verres $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ par la méthode RMC. Puis en modifiant le code RMC par l'addition d'une contrainte de type énergétique, nous simulons notre système par la méthode dite Reverse Monte Carlo Hybrid (HRMC), afin de corriger et de rapporter les structures physiques les plus réalistes.

Le plan de ce manuscrit est le suivant :

Le premier chapitre est consacré à la définition d'un verre dans le cas général, suivi d'une approche structurale où nous donnons le modèle structurale des verres de fluorures. Ensuite, nous détaillons quelques techniques de caractérisation expérimentales : la diffusion neutronique et la diffusion des rayons X, ainsi on illustre l'intérêt de la complémentarité entre les techniques de simulation et l'expérience.

Le second chapitre propose des rappels sur les ensembles de la mécanique statistique. La difficulté et la complexité des calculs théoriques nous permet de dévoiler l'importance de la simulation numérique, les méthodes de simulation directe tels que la DM et les méthodes MC seront exposées. Leurs limitations font appelle aux méthodes inverses.

Le troisième chapitre concerne la description de la méthode de simulation RMC, méthode de base de cette étude, qui produit des structures atomiques tridimensionnelles compatibles avec des données expérimentales, et la discussion des différentes idées reçues et critiques sur cette méthode. On achève ce chapitre par la possibilité d'introduire une contrainte énergétique dans le code RMC, d'où on fait appelle à la méthode HRMC.

Le dernier chapitre est dédié à la modélisation structurale des verres en question par la RMC, en se basant sur une structure cristalline bien déterminée. Puis en injectant un modèle de potentiel combiné dans le code RMC, nous modélisons ainsi notre système par la HRMC. Les résultats des corrélations totales issus des simulations RMC et HRMC seront comparés à l'expérience. Les corrections rapportées par la HRMC aux niveaux des distributions de paires seront discutés. En conclusion, nous présentons les perspectives liées à ce travail.

Chapitre 1

VERRES ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATIONS

Sommaire

1.1	Qu'est-ce que le verre ?	4
1.1.1	Définition macroscopique	4
1.1.2	Température de la transition vitreuse	5
1.1.3	Obtention d'un verre	6
1.2	Approche structurale	7
1.2.1	Classification des verres	7
1.2.2	Les verres d'halogénures	7
1.2.3	Modèle structural des verres de fluorures	8
1.3	Caractérisation des verres par diffraction : Rayon X - Neutrons	13
1.3.1	Déscription du formalisme	13
1.3.2	Diffusion des Neutrons et des Rayons X	20
1.3.3	Complémentarité des simulations numériques	25
	Bibliographie	26

1.1 Qu'est-ce que le verre ?

1.1.1 Définition macroscopique

Les solides sont caractérisés à la fois par leur incapacité à prendre la forme du récipient dans lequel ils prennent place, et par leur grande résistance aux forces de cisaillement [1]. On les classe en deux catégories : les solides cristallisés et les solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non-cristallisés.

Un solide cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes, périodique dans l'espace, répond à des règles précises. Dans un solide amorphe au contraire, l'arrangement des atomes est aussi désordonné que dans un liquide. L'absence d'ordre à longue distance et de périodicité, résultent des variations dans les distances interatomiques et dans les angles de liaisons entre polyèdres (la position de deux atomes distants n'est pas corrélée) [2]. Il n'y a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique. Du fait de désordre on peut le classer comme un matériau isotrope, car les propriétés sont les mêmes dans les trois dimensions de l'espace. Il n'existe pas de direction privilégiée [3].

Les solides amorphes sont caractérisés par une énergie interne en excès par rapport aux autres états de la matière [1], si bien que si on les chauffe, ils subissent naturellement une transformation qui apparaît avant que la température de fusion ne soit atteinte. Pour certains solides amorphes, cette transformation est un passage spontané plus ou moins violent vers l'état cristallisé.

Mais pour la catégorie importante de solides amorphes qu'on appelle verres, la cristallisation est toujours précédée de la transition vitreuse, qui caractérise la façon dont se réalise le changement de phase entre la phase liquide et l'état solide vitreux. De ce fait, Zarzycki a défini le verre comme *"un solide non cristallisé qui présente le phénomène de la transition vitreuse"* [4].

Considérons un liquide caractérisé par la température T_L , lors de refroidissement de ce dernier (la température diminuant), il devient de plus en plus visqueux en passant par un état métastable dit liquide surfondu. On parle de liquide surfondu car le composé se trouve en phase liquide à une température inférieure à la température de fusion. Dans le cas d'un refroidissement rapide, les réarrangements structuraux deviennent de plus en plus longs et difficile. Ainsi se fige le verre qui possède le désordre structural du liquide et les propriétés du solide.

1.1.2 Température de la transition vitreuse

Un solide cristallin possède une température de fusion. On définit pour le verre une température dite de transition vitreuse T_G . C'est la température pour laquelle la viscosité du verre est de l'ordre 10^{13} Pa.s [2] : à partir de cette viscosité le système n'a plus le temps de se réorganiser pour atteindre l'équilibre métastable. La température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement (ou de chauffe) du verre. Plus la vitesse de trempe est grande plus le verre aura une T_G importante. Contrairement au changement d'état liquide/cristal, le phénomène de transition vitreuse n'a pas lieu à une température donnée pour une pression donnée, mais à lieu sur un certain domaine de température dit domaine de transition vitreuse. On donne dans le (tableau 1.1) la T_G de quelques verres.

Les paramètres thermodynamiques habituels (P , T ...) ne sont pas suffisant pour décrire de façon complète un verre, c'est pourquoi est introduit un paramètre supplémentaire : la température fictive T_f . Elle est défini comme la dernière température à laquelle le liquide a atteint un état d'équilibre métastable avant d'être figé. C'est la température à laquelle se trouverait un liquide ayant la même composition et la même structure que le verre considéré.

La température fictive permet donc de caractériser la structure et le désordre du verre. La T_f dépend non seulement de la vitesse de trempe du verre lors de sa fabrication, mais aussi d'éventuels recuits ultérieurs. Elle peut être déterminée graphiquement comme l'abscisse de l'intersection des extrapolations des courbes représentant l'évolution des propriétés du verre et du liquide (figure 1.1).

Tableau 1.1 – Les températures de transition vitreuse de quelques verres [1].

Compositions	Liaisons	T_L (K)	T_G (K)
SiO_2	Covalentes	1996	1473
BeF_2	Ioniques	1076	580
$\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$	Métalliques	636	290
Se	Polymériques	491	303
Éthanol	Van der Walls	156	93

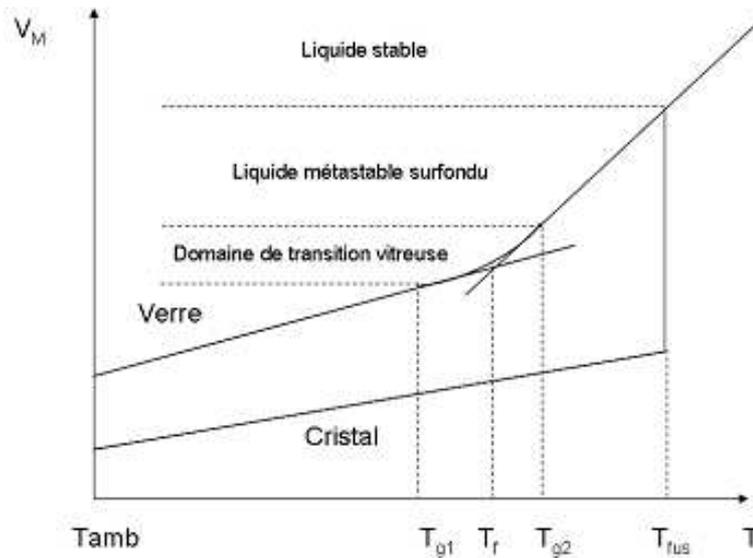


FIGURE 1.1 – Évolution du volume molaire V_M en fonction de la température, phénomène de la transition vitreuse

1.1.3 Obtention d'un verre

La méthode classique pour préparer un échantillon de verre consiste à mélanger les composants de base de verre, suivie d'un enchaînement d'opération (le chauffage, le refroidissement, le moulage et le recuit). Le mélange de substances dépend de la famille de verre en question.

Le chauffage

La fusion est généralement mise en oeuvre dans des creusets en carbone de platine, ou d'Or. Pour les verres de fluorures par exemple, la température de fusion varie de 200 °C à 900 °C. Une première de verre est obtenue à l'issue du processus de fusion initial.

Le refroidissement et le moulage

Le verre fondu est refroidi à une température pour laquelle le taux de nucléation est encore faible. Il ne doit pas être maintenu dans cette situation pendant un temps trop long pour éviter la cristallisation du verre, de ce fait un refroidissement rapide est recommandé. Le verre est versé dans un moule métallique, généralement en Laiton ou Graphite, qui a été préchauffé autour de la température de transition vitreuse.

Le recuit

Afin d'obtenir des échantillons dépourvus de contraintes internes, une étape de recuit est généralement nécessaire, surtout avant la coupe et le polissage. La température est ajustée de manière empirique, généralement autour de la température de transition vitreuse T_G .

1.2 Approche structurale

1.2.1 Classification des verres

La classification des verres dépend des éléments formateurs (vitrificateurs) [5]. Les composés vitrifiables qui sont très variés, tout au moins dans des conditions expérimentales réalistes, appartiennent à des espèces chimiques très différentes avec des températures de transitions vitreuses se situant dans une large gamme de température, entre 100 K et 1500-2000 K [6]. Quelques exemples peuvent être cités :

- Les verres d'halogénures (fluorures, et chlorures) ;
- Les verres d'oxydes ;
- Les verres de chalcogénures ;
- Les verres métalliques.

1.2.2 Les verres d'halogénures

Le premier élément remarquable de ces verres est leur composition : ils ne contiennent en effet aucun des vitrificateurs ou formateurs de réseaux habituels, comme les oxydes de Silicium SiO_3 , de Bore B_2O_3 , de Germanium GeO_3 ou de Phosphore P_2O_5 .

Toutes les familles d'halogénures [7] ont des représentants qui existent à l'état vitreux ; toutefois, les familles des Chlorures (ZnCl_2 , BiCl_3 ...), Bromures (ZnBr_2 ...), Iodures (CdI_2 ...) conduisent à des matériaux généralement très hygroscopiques, ou ayant des températures de ramollissement très basses, de telle sorte que leur vocation matériaux s'en trouve très compromise.

Pour obtenir des verres plus transparents dans l'infra-rouge que les verres d'oxydes, il faut réduire la fréquence de vibration des groupes moléculaires. On peut y parvenir en remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds : S, Se ou Te (les verres de chalcogénures) qui sont, en revanche, opaques dans le visible. Une autre méthode consiste à diminuer la force de liaison

anion-cation. C'est ce qu'on réalise avec les verres de fluorures (figure 1.2).

Les fluorures inorganiques sont étudiés au Mans depuis la création, au début des années 1960, du Laboratoire des Oxydes et Fluorures (LdOF, UMR CNRS 6010). Les matériaux fluorés possèdent des propriétés originales et connaissent des applications variées comme catalyseurs, capteurs chimiques, lasers,...

Depuis 1975, des milliers de compositions vitreuses inédites ont été isolées démontrant que la formation de verre est assez courante dans les systèmes fluorés. Les verres fluorés comprennent plusieurs familles : les fluorobéryllates, les fluorozirconates, les fluoroaluminates et plus généralement les verres de fluorures de métaux lourds (**H**heavy **M**etal **F**luoride **G**lass) [8–10], qui entrent dans la composition de fibres lasers, d'amplificateurs optiques ou de guides d'ondes pour micro-lasers en télécommunications [11].

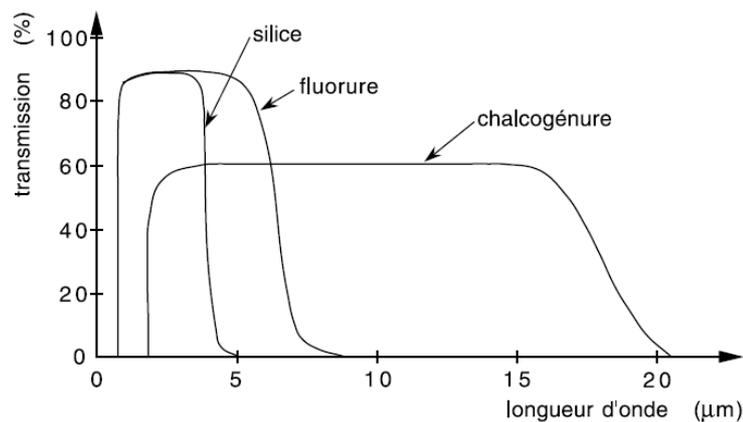


FIGURE 1.2 – Spectres de transmission du verre de silice, d'un verre de fluorure et d'un verre de chalcogénures.

Une autre famille de verres de fluorures fut découverte en 1979, dites de métaux de transitions [12, 13, 14], (**T**ransition **M**etal **F**luoride **G**lass), à laquelle appartient les verres étudiés dans cette thèse.

1.2.3 Modèle structural des verres de fluorures

La structure des verres fluorés n'obéit pas aux règles de Zachariasen [15], car les cations ont des coordinences avec les atomes de fluor élevées (6 ou 8), (sauf BeF_2) les cations forment de gros polyèdres de coordination tels que AlF_6 , ZrF_8 , BaF_{10} , ces polyèdres partageant leurs

sommets ou leurs arêtes (figure 1.3). Le modèle structural le mieux adapté pour les verres

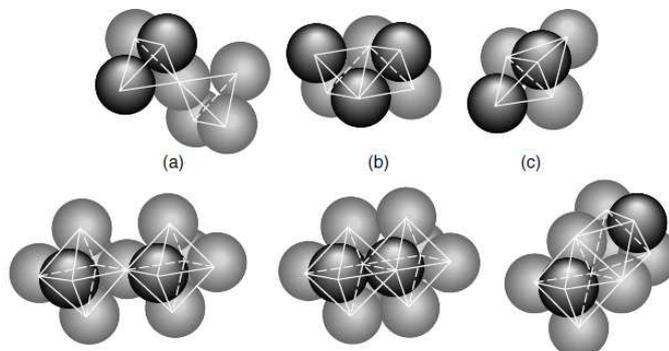


FIGURE 1.3 – Tétraèdres (en haut) et octaèdres (en bas) ont lié en partageant : (a) les sommets, (b) les arêtes, et (c) les faces [16,17].

fluorés, repose sur un empilement compact aléatoire d'anions (figure 1.4), au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon apériodique. Bien que les liaisons dans ces verres ne

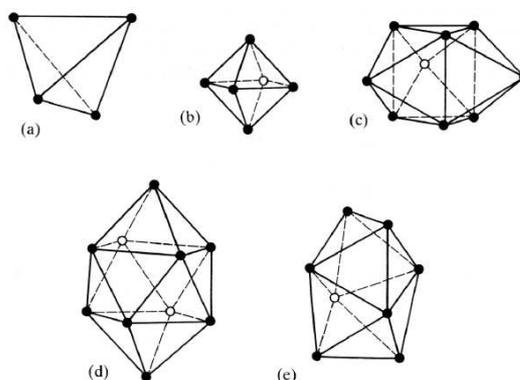


FIGURE 1.4 – Cavités canoniques de Bernal [2] déterminée pour un empilement compact aléatoire de sphères dures de taille unique, a) tétraèdre, b) octaèdre, c)prisme trigonal ou icosaèdre, d)anti-prisme d'Archimède et e) dodécaèdre tétragonal.

soient pas dirigées par les orbitales électroniques, un ordre local chimique et topologique est possible (empilement trigonal prismatique ou icosaèdre proposé pour les verres de métaux de transition). Cet arrangement à courte distance pourrait être une conséquence de corrélations structurales à moyenne distance [18]. La nature de la première couche de coordinence, le

rapport des rayons atomiques, la densité d'empilement sont des paramètres permettant de définir la structure de ces verres.

Le nombre coordination peut être déterminé par le rapport de rayon des deux ions (R_{anion}/R_{cation}). Plus le cation central est grand, plus il est entouré d'anions. Les valeurs des rayons ioniques sont inscrites dans l'annexe A. Pour chaque nombre de coordination, il y a une certaine valeur critique du rapport de rayon au-dessus duquel la structure ne peut pas être stable. Ces limites sont récapitulées sur la figure 1.5.

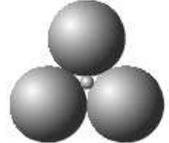
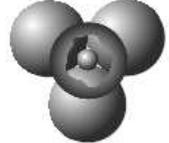
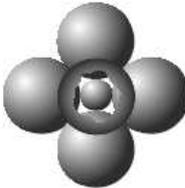
Coordination Number	Anion-Cation Radius Ratio	Coordination Geometry
2	> 6.45	
3	4.45-6.45	
4	2.42-4.45	
6	1.37-2.42	
8	1.0-1.37	

FIGURE 1.5 – Rapports de rayon critique pour différents nombres de coordination [19].

Cations vitrificateurs

Les verres fluorés dont les anions sont uniquement des anions F^- , en association avec des cations composés de métaux (alcalins (Li, Cs...), alcalino-terreux (Ba, Sr...)), de métaux

de transition 3d (Fe, V...), de métaux lourds (Zr, Hf...), de métaux pauvres (Al, In...), lanthanides (Ce, Eu...) et actinides (Th, U...).

On définit comme vitrificateur le ou les cations susceptibles de stabiliser la distribution apériodique des anions. Ce concept est différent de celui de "formateur de réseau" utilisé habituellement pour les verres d'oxydes et qui implique l'existence d'un réseau résultant de l'association apériodique de polyèdres de géométrie constante.

La formation d'un verre implique, d'une part, la stabilité thermodynamique de l'ensemble ionique et, d'autre part, l'absence d'ordre à longue distance. De ce fait, l'empilement anionique ne doit pas être compact; sans quoi l'apparition d'un ordre à long terme serait inévitable.

Cations modificateurs

La nécessité de constituer un ensemble anionique non compact impose la création de sites qui ne sont ni tétraédriques, ni octaédriques dans les zones où se manifeste une certaine dislocation de l'édifice anionique. Du fait des répulsions électrostatiques, ces zones correspondent souvent à des états énergétiques instables qui favorisent une réorganisation plus structurée. Cet effet néfaste pour l'obtention d'un verre peut être compensé par l'introduction de cations susceptibles de venir se placer dans de telles zones (figure 1.6). Cette fonction peut

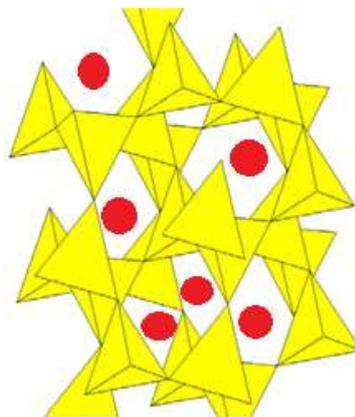


FIGURE 1.6 – La disposition des cations formateurs (polyèdres en jaune), et modificateurs (en rouge) dans une structure de verre.

typiquement être celle des ions alcalins, alcalinoterreux ou équivalents (Na^{2+} , Ba^{2+} ,...). Le terme de modificateur, généralement appliqué à ces ions, peut être ici conservé, mais dans

une acceptation bien précise : ils modifient la périodicité et la compacité de la distribution anionique. On doit remarquer que cette fonction de modificateur est directement liée à la taille de l'ion puisqu'elle implique que celui-ci occupe un site différent de ceux qui existent dans les empilements compacts c'est -à- dire tétraédriques ou octaédriques. De ce fait, il est parfaitement concevable qu'un même cation assure les deux fonctions de vitrificateur et de modificateur (cation intermédiaire) (figure 1.7), telles que l'on vient de les définir. Il lui suffit de présenter à la fois une charge et un rayon ionique élevé. Par ailleurs, l'utilisation de cations peu chargés comme modificateurs présente l'avantage de mettre en jeu des forces de répulsion électrostatiques relativement faibles entre cations voisins. Du fait de la stabilisation

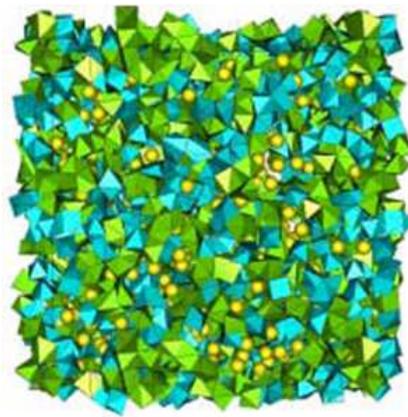


FIGURE 1.7 – La structure des verres BaMn(Fe/V)F_7 , par la simulation (RMC). Polyèdres (cations formateurs) $(\text{Fe, V})\text{F}_6$ en bleu, polyèdres (cations intermédiaires) MnF_6 en vert, atomes de Ba (cations modificateurs) en jaune [20].

énergétique d'un empilement d'ions F^- conduisant à une structure vitreuse, nous pouvons énoncer quelques règles simples relatives aux cations :

1. Les cations vitrificateurs doivent présenter un rapport de la charge de l'ion à son rayon élevé.
2. La distribution anionique doit offrir beaucoup plus de sites d'accueil qu'il y a de cations vitrificateurs à insérer.
3. Un effet de stabilisation supplémentaire est obtenu par l'introduction de cations de rayon ionique élevé (r_i généralement supérieure à $0,8\text{\AA}$) dont le rôle est d'inhiber la formation d'un empilement anionique compact.

1.3 Caractérisation des verres par diffraction : Rayon X - Neutrons

Dans le cas d'un cristal, du fait des symétries et de la périodicité du réseau, la structure est définie par un petit nombre de paramètres et généralement, une mesure de diffraction des rayons X ou de neutrons est suffisante pour définir l'intégralité de la structure.

L'étude structurale des matériaux désordonnés, comme les verres ou les liquides fondus, est très différente. Le manque de périodicité, de symétrie et donc l'ordre à longue distance, signifie que pour définir complètement la structure de matériaux désordonnés, il faudrait connaître la position de tous les atomes présents, ce qui est clairement impossible. L'étude structurale des matériaux désordonnés se limite donc à une détermination de l'arrangement moyen des premières couches d'atomes autour de chaque espèce atomique. Les informations obtenues concernent essentiellement les distances entre atomes, le nombre de voisins (nombre de coordinations ou coordinences) et le degré de désordre.

Toutes les informations structurales pour la caractérisation de tels matériaux sont obtenues à partir de deux fonctions importantes : le facteur de structure statique $S(Q)$ qui décrit la structure dans l'espace réciproque et la fonction de distribution de paires $G(r)$ qui caractérise l'ordre local du matériau dans l'espace direct. Dans cette partie, nous faisons une description de ces deux fonctions fondamentales, et nous décrivons la méthode expérimentale de la diffusion neutronique permettant de les déterminer.

1.3.1 Description du formalisme

Cas d'un système monoatomique

Dans le cas d'un système monoatomique, composé de N atomes occupant un volume V , la densité atomique du système est :

$$\rho_0 = \frac{N}{V} \quad (1.1)$$

La fonction de distribution à une particule $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ peut s'écrire comme une série de points ou de fonctions δ :

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.2)$$

Où \mathbf{r}_i est la position de chaque atome i , et $N = \int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ (est le nombre d'atomes).

On considère maintenant une paire d'atomes à des positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 et on définit la fonction densité de paire $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ qui s'écrit de la même façon que l'équation 1.2 :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \quad (1.3)$$

On voit immédiatement que cette fonction est non-nulle seulement s'il y a, à la fois un atome en \mathbf{r}_i et un atome en \mathbf{r}_j et que $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ détermine donc la probabilité de trouver en même temps un atome dans les volumes $d\mathbf{r}_1$ et $d\mathbf{r}_2$.

En fait, $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)$ car la probabilité qu'une particule se trouve en \mathbf{r}_2 peut dépendre de la probabilité d'avoir une particule en \mathbf{r}_1 . Ceci permet de définir **la fonction de distribution de paires** $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ tel que :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.4)$$

Pour un système homogène, on a $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) = \rho_0$. De plus n'importe quel point de l'espace peut être pris comme origine. On peut alors réécrire l'équation 1.4 en remplaçant $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ par $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$. Pour un système isotrope comme les verres, on obtient alors :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}) = \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_0^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_0^2 g(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

La fonction de la densité de paires est alors égale à la probabilité ρ_0 de trouver un atome à l'origine multiplié par la probabilité $\rho_0 g(\mathbf{r})$ de trouver un atome à la distance \mathbf{r} . Dans la pratique, on suppose qu'il y a un atome à l'origine (probabilité de 1) et l'équation 1.5 devient :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}) = \rho_0 g(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

$g(\mathbf{r})$ est alors la probabilité de trouver un atome à la distance \mathbf{r} d'un autre atome pris comme origine et elle caractérise donc les distances entre atomes. La (figure 1.8) montre une distribution de paire $g(r)$ du fluor. En dessous d'une certaine valeurs r_c correspondant à la plus courte distance d'approche des deux particules qui vaut 0.25 \AA , appelée souvent distance de coupure ou (cut-off), où la fonction $g(r)$ est nulle. La présence d'un premier minimum dans le potentiel d'interaction se traduit par une première couche de coordination (ou 1^{ere} coordinence qui définit les premiers proches voisins) qui entraîne un pic intense et étroit à une distance correspondant aux premières distances interatomiques. La largeur Δr_p de ce pic permet d'avoir une information sur la distribution des distances autour de la

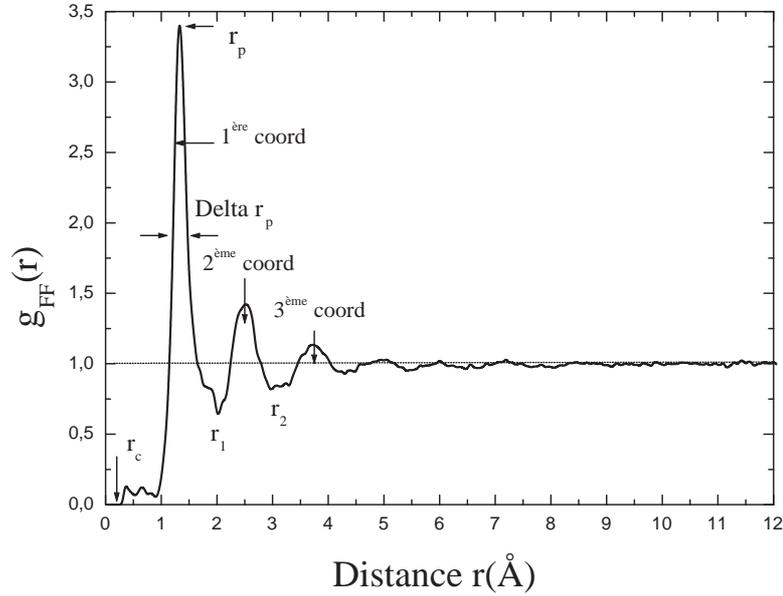


FIGURE 1.8 – Fonction de distribution de paires $g(r)$ du fluor à la température 511 K [21].

distance interatomique la plus probable r_p (maximum du pic). Il est suivi d'un deuxième minimum dû au non-recouvrement des couches atomiques ($2^{ème}$ coordinence) qui entraîne un pic moins intense et plus large que le premier et ainsi de suite avec des oscillations successives qui s'amortissent pour les distances interatomiques croissantes, $g(r)$ tend vers 1 pour r tendant vers l'infini cela veut dire que $\rho^{(2)}(r)$ tend vers ρ_0 . Ceci traduit l'atténuation des corrélations de positions entre atomes à grande distance. Ces oscillations révèlent un ordre local s'étendant typiquement sur 4-5 couches atomiques. La nature de cet ordre local est géré par un potentiel d'interaction atomique à décroissance rapide. D'un point de vue quantitatif, les fonctions de distribution de paires permettent d'évaluer des paramètres structuraux tels que les distances moyennes interatomiques et les nombres de coordination.

D'après l'équation 1.6, le nombre d'atomes n situés entre les sphères de rayon \mathbf{r} et $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ est égale à $\rho_0 g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Il faut noter que dans tous ce qui précède \mathbf{r} est défini dans un repère cartésien et $d\mathbf{r}$ représente un élément de volume égal à $dx dy dz$. En coordonnées sphériques $d\mathbf{r}$ est remplacé

par $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 4\pi r^2 dr$. On a alors :

$$n = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr = RDF(r) dr \quad (1.7)$$

$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ est **la fonction de distribution radiale**. Elle peut être intégrée pour obtenir le nombre de coordination n_{coord} (le nombre d'atomes voisins) dans une sphère de coordination donnée :

$$n_{coord} = \int_{r_1}^{r_2} RDF(r) dr = 4\pi \rho_0 \int_{r_1}^{r_2} r^2 g(r) dr \quad (1.8)$$

où r_1 et r_2 sont des distances consécutives donnant un minimum dans la fonction $g(r)$ (figure 1.8).

On définit également **la fonction de distribution de paire** $G(r)$, par :

$$G(r) = 4\pi \rho_0 r g(r) \quad (1.9)$$

En pratique, pour calculer les nombres de coordination, plutôt que $RDF(r)$, on utilise **la fonction de corrélation totale** $H(r)$:

$$H(r) = G(r) - 1 \quad (1.10)$$

Avec cette fonction, les pics sont symétriques et permettent une modélisation plus facile par des gaussiennes.

Si \bar{r} est la position du pic dans $H(r)$, la coordonnée est alors donnée par :

$$n_{coord} = \bar{r} \int_{r_1}^{r_2} H(r) dr \quad (1.11)$$

A partir de la transformée de Fourier de la fonction $g(r)$ on peut définir **le facteur de structure statique** $S(Q)$:

$$S(Q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty [g(\mathbf{r}) - 1] e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.12)$$

Dans l'intégrale, $\rho_0[g(\mathbf{r}) - 1]$ correspond à l'écart à la densité moyenne. Pour un système homogène et isotrope, la moyenne sur toutes les orientations de $\langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} \rangle$ est égale à $\sin(Qr)/Qr$ et $d\mathbf{r} = 4\pi r^2 dr$ en coordonnées sphériques. On a ainsi :

$$S(Q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} 4\pi r^2 dr \quad (1.13)$$

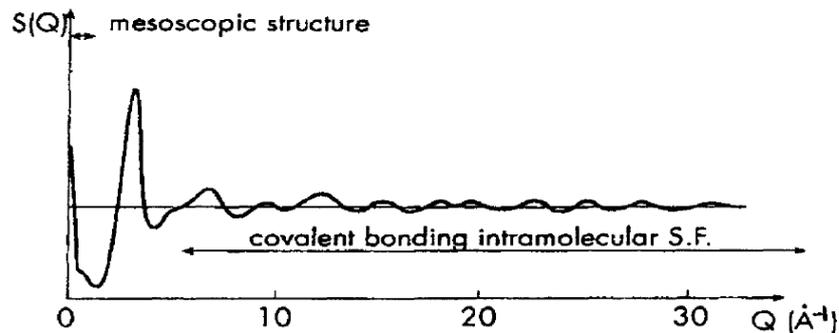


FIGURE 1.9 – Exemple de facteur de structure $S(Q)$ d'un liquide indiquant les régions en Q liées à différents aspects de la structure. D'après Chieux [22].

Le facteur de structure $S(Q)$ est la grandeur mesurée lors d'une expérience de la diffusion neutronique ou de rayons X. Une forme typique est schématisée sur la (figure 1.9).

En fonction de la gamme de valeurs de Q observée, $S(Q)$ contient des informations sur différents aspects structuraux, aussi détaillés sur la même figure.

Les très basses valeurs de Q , entre 0 et 0.3 \AA^{-1} , est le domaine correspondant aux fluctuations de densité ou de concentration [23]. Elles caractérisent des structures à une échelle mésoscopique.

La région située entre 0.02 et 3 \AA^{-1} , permet de caractériser l'ordre à moyenne distance. Elle peut donner des informations sur des effets d'agrégation ou des nanostructures. L'ordre local des structures interatomiques ou intermoléculaires est caractérisé par la région allant de 0.2 à 15 \AA^{-1} , dans laquelle, les informations sur les corrélations entre premiers voisins sont concentrées aux valeurs de Q les plus petits.

En général, la région de l'espace au-delà de $8-10 \text{ \AA}^{-1}$, est dédiée à l'étude de structures intramoléculaires. Pour les paires d'atomes où les distances interatomique sont bien définies, avec des liaisons covalentes par exemple, on arrive à trouver des pics même à des valeurs de Q de $40-60 \text{ \AA}^{-1}$. Le facteur de structure $S(Q)$ varie suivant le matériau (figure 1.10).

Cas d'un système polyatomique

Pour un système polyatomique, les propriétés chimiques différentes des espèces atomiques donnent évidemment lieu à une corrélation entre les longueurs de diffusion et les positions

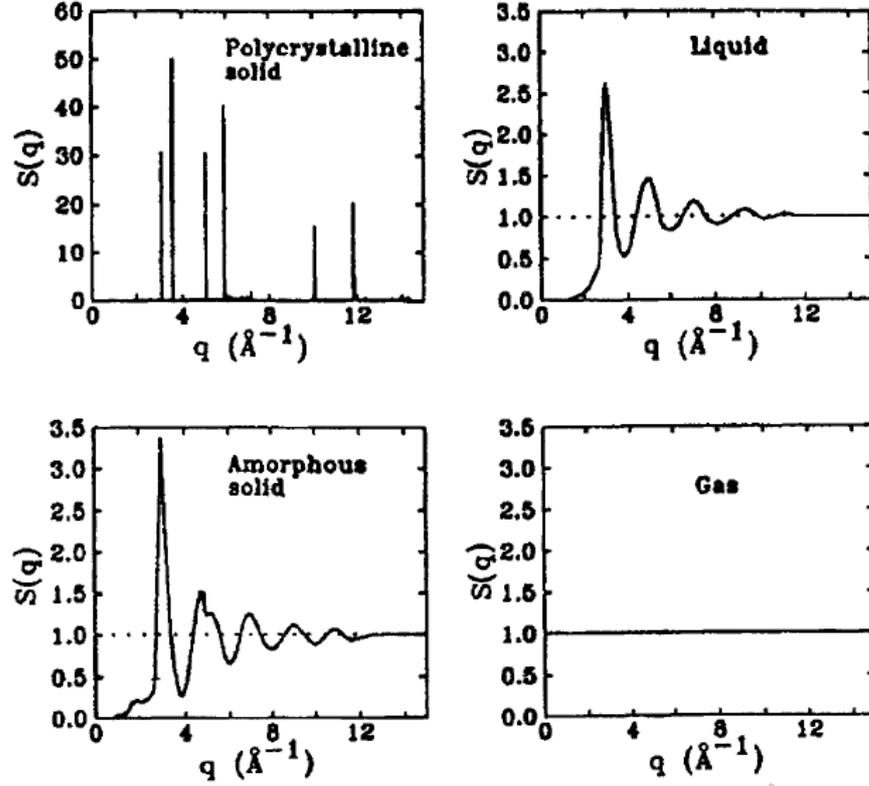


FIGURE 1.10 – Facteur de structure $S(q)$ pour différents matériaux. Le $S(q)$ pour un gaz est dans le cas ρ tend vers 0.

des atomes. Comparé au système monoatomique, ces corrélations conduisent donc à des différences dans l'interprétation de $S(Q)$.

Pour un système composé de n type d'atomes différents, il existe $n(n + 1)/2$ paires atomiques $\alpha\beta$. Pour chacune d'elles on va alors définir un facteur de structure et une fonction de distribution de paires *partielles* $S_{\alpha\beta}(Q)$ et $g_{\alpha\beta}(r)$.

D'après l'équation 1.13 et la transformée de Fourier inverse de $S(Q)$, on peut écrire :

$$S_{\alpha\beta}(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^\infty r[g_{\alpha\beta}(r) - 1] \sin(Qr) dr \quad (1.14)$$

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi r^2 \rho_0} \int_0^\infty Q[S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (1.15)$$

ρ_0 représente toujours la densité atomique moyenne du système et $S(Q)$ est une somme pondérée des facteurs de structure partiels. Elle possède la même forme que pour un système monoatomique, mais dans ce cas les pics identifient des distances moyennes interatomiques

ou intermoléculaires, selon le cas.

$g_{\alpha\beta}(r)$ représente la probabilité de trouver un atome β à une distance r d'un atome α pris comme origine. On peut aussi définir des fonctions de distribution radiale $RDF_{\alpha\beta}(r)$ et des fonctions de corrélation $H_{\alpha\beta}(r)$ partielles :

$$RDF_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho r^2 g_{\alpha\beta}(r) \quad (1.16)$$

$$H_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho r [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \quad (1.17)$$

Pour un système polyatomique, on peut écrire les différentes quantités structurales en fonction des facteurs de pondération $W_{\alpha\beta}$ [24] de sorte que $W_{\alpha\beta} = c_{\alpha}c_{\beta}b_{\alpha}b_{\beta}$, c_{α} et b_{α} sont respectivement la concentration atomique et la longueur de diffusion des neutrons pour l'atome α .

$$S(Q) = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}(Q) \quad (1.18)$$

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r) \quad (1.19)$$

$$H(r) = 4\pi r \rho_0 \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \quad (1.20)$$

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r) \quad (1.21)$$

Le nombre de coordination partiel, qui est le nombre moyen d'atomes β entre les couches sphériques de rayons r_1 et r_2 autour d'un atome α , est donné par l'intégration de la fonction $RDF_{\alpha\beta}(r)$:

$$n_{\alpha}^{\beta} = 4\pi\rho_0 c_{\beta} \int_{r_1}^{r_2} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (1.22)$$

où c_{β} est la concentration de l'espèce β .

La substitution isotopique et la substitution isomorphe

Les fonctions $S(r)$ et $G(r)$ sont riches en informations mais elles sont dominées par les corrélations qui ont une grande pondération ($W_{\alpha\beta}$). D'autre part, au-delà de certaines valeurs de r , les différentes contributions se superposent, les contributions avec de petits facteurs de pondération étant recouvertes par celles avec de grands facteurs de pondération. Il devient extrêmement difficile de décorrélérer les différentes contributions dans un matériau

multicomposant. Le recours à des modèles structuraux peut permettre de proposer une interprétation de ces fonctions mais elle n'est bien sûr pas univoque.

De fait, idéalement, on souhaiterait extraire chaque fonction de corrélation partielle $g_{\alpha\beta}(r)$. Pour un matériau composé de n éléments, il faudrait réaliser $n(n+1)/2$ expériences différentes, ce qui devient rapidement impossible avec des verres multicomposants. Le seul élément dans $S(Q)$ qui ne dépend pas de la structure est la longueur de diffusion, b . Celle-ci peut varier de façon importante d'un élément à l'autre ou entre les isotopes d'un même élément. La première propriété est utilisée dans des substitutions isomorphes (échange d'éléments jouant un rôle identique dans la structure), exemple la substitution isorphe du Fer par la Vanadium, dans la structure de verre de fluorure $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ sujet de la présente thèse. Alors que la seconde conduit à une méthode plus rigoureuse de contraste, la substitution isotopique. La méthode de substitution isotopique a été utilisée pour la première fois par Enderby [25], pour extraire les trois facteurs de structure partiels d'un alliage liquide Cu-Sn. De nombreuses études de substitution isotopique ont été menées ces dernières années [26], bénéficiant notamment du développement de nouvelles sources de neutrons.

1.3.2 Diffusion des Neutrons et des Rayons X

Le but des expériences de diffusion est de pouvoir mesurer le facteur de structure $S(Q)$ afin de déterminer la fonction de distribution de paires $G(r)$ et dans le cas de matériaux polyatomiques, avoir le plus d'informations possibles sur les fonctions partielles $S_{\alpha\beta}(Q)$ et $g_{\alpha\beta}(r)$. Le principe de base des techniques de diffusion pour les neutrons et les rayons X est schématisé sur la (figure 1.11). L'échantillon est placé dans un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ et on cherche à mesurer l'intensité diffusée en fonction de l'angle 2θ . Le vecteur de diffusion \vec{Q} est défini par la différence des vecteurs d'ondes $\vec{k}_f - \vec{k}_0$.

Comme la diffusion est élastique $\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_0\| = 2\pi/\lambda$ et

$$Q = \|\vec{Q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (1.23)$$

Les rayons X et les neutrons ont des interactions différentes avec la matière. Les rayons X interagissent avec les couches électroniques de l'atome tandis que les neutrons interagissent avec son noyau. L'intensité de ces interactions est caractérisée par la *longueur de diffusion*. Pour les neutrons, cette grandeur est généralement notée b et correspond à la racine de la section efficace, elle dépend du spin de l'atome diffuseur. Avec les rayons X, on parle plutôt

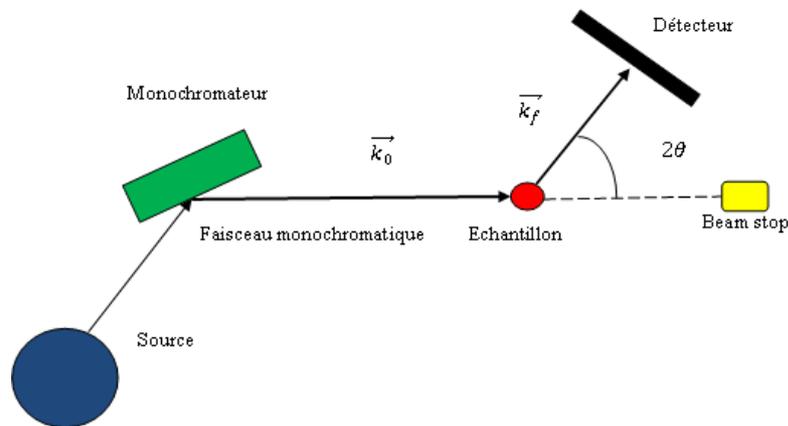


FIGURE 1.11 – Représentation schématique d’une expérience de diffusion de neutrons ou de rayons X

de facteur de diffusion atomique noté f qui dépend du type d’atome et en particulier du nombre d’électrons. La figure 1.12 montre l’évolution relative des valeurs b et f en fonction de la masse atomique. Pour les rayons X, l’amplitude de diffusion augmente quasi linéairement avec la masse et donc le numéro atomique Z de l’atome. On peut noter aussi qu’elle diminue avec l’augmentation de l’angle de diffusion et donc de Q . Les neutrons ont des amplitudes de diffusion beaucoup plus faibles et contrairement aux rayons X, elles peuvent présenter des variations significatives pour des valeurs successives du nombre atomique Z . Elles peuvent aussi être négatives (avec Ti ou Mn par exemple). Cette propriété des neutrons est souvent exploitée dans les expériences de diffraction de neutrons. Cette différence de sensibilité au nombre atomique Z rend aussi ces deux techniques très complémentaires.

On note que le facteur de diffusion d’un atome pour la technique des rayons X est une quantité complexe. Pour la diffusion neutronique, la partie imaginaire d’une longueur de diffusion est généralement très petite car les résonances d’absorption sont rares. Les longueurs de diffusion sont donc des constantes b dont les valeurs ont été compilées par Sears [28] pour tous les éléments et leurs isotopes.

Diffusion des Neutrons : la mesure et le traitement de données

L’intensité $I(Q)$ mesurée lors d’une expérience de diffusion de neutrons (ou de rayon X), est le nombre de particules captées par seconde en utilisant une cellule de détection dans un

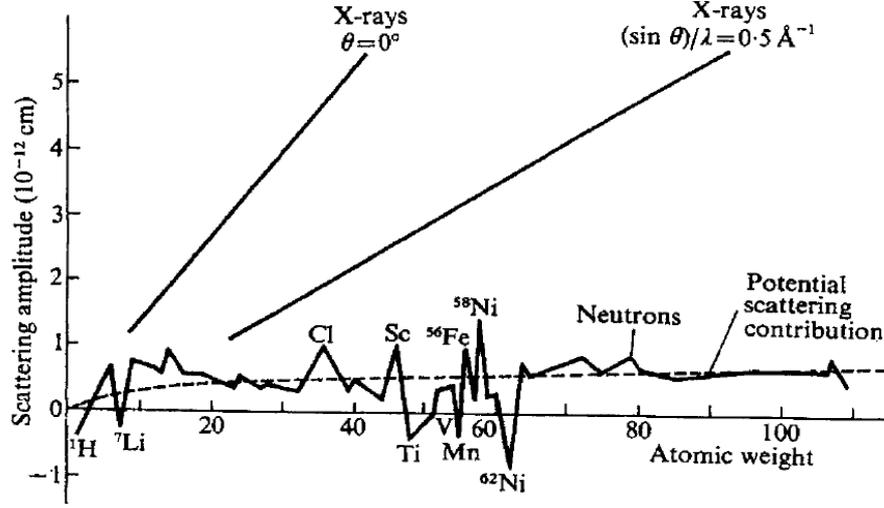


FIGURE 1.12 – Les grandeurs relatives des longueurs de diffusion b pour les neutrons et $f(Q)$ pour les rayons X. D’après Bacon [27]

angle solide $d\Omega$, exprimée par :

$$I(Q) = \Phi \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) d\Omega \quad (1.24)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_i^N b_i e^{iQr_i} \right|^2 \right\rangle \quad (1.25)$$

$$= \left\langle \sum_i^N b_i b_j^* e^{iQr_{ij}} \right\rangle \quad (1.26)$$

où Φ est le flux du faisceau incident. La section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ par atome, exprimée en *barns* par stéradian ($1 \text{ barns} = 10^{-24} \text{ cm}^2$), est composée d’une partie cohérente et une partie non cohérente qui dépend respectivement de la diffraction par des points corrélés et de la diffraction par des points non corrélés. L’équation 1.26 a l’aspect un peu complexe, mais elle signifie simplement que l’atome diffuseur au site i émet des ondes sphériques d’amplitude b_i qui s’interfèrent avec celles provenant des autres sites. Cette équation est d’ailleurs valable pour tous types d’échantillons, que ce soit monocristallin, poudre, liquide, verre etc. ...

Les brackets $\langle \rangle$ indiquent une moyenne d’ensemble sur les sites i par la distribution de longueurs de diffusion présentée par chaque espèce atomique.

Dans le cas d’un système monoatomique, qui ne présente qu’un seul nombre atomique Z . En supposant qu’il n’y a pas de corrélation entre des longueurs de diffusion et les positions

1.3. CARACTÉRISATION DES VERRES PAR DIFFRACTION : RAYON X - NEUTRONS 23

des atomes dans l'échantillon, on peut séparer en deux facteurs la moyenne d'ensemble de l'équation 1.26, puis considérer les deux cas suivant : même site équation 1.27, et de sites différents équation 1.28.

$$\langle b_i b_j^* \rangle = \langle b_i b_i^* \rangle = \bar{b}^2 (i = j) \quad (1.27)$$

$$\langle b_i b_j^* \rangle = \langle b_i \rangle \langle b_j^* \rangle = \bar{b}^2 (i \neq j) \quad (1.28)$$

Et donc la section efficace différentielle devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \bar{b}^2 \left\langle \sum_{i,j \neq i}^N e^{iQr_{ij}} \right\rangle + \sum_i^N \bar{b}^2 \quad (1.29)$$

$$= \bar{b}^2 \left\langle \sum_{i,j}^N e^{iQr_{ij}} \right\rangle + \sum_i^N (\bar{b}^2 - \bar{b}^2). \quad (1.30)$$

En définissant encore le facteur de structure statique $S(Q)$ comme :

$$S(Q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^N e^{iQr_{ij}} \right\rangle \quad (1.31)$$

On peut ainsi écrire la section efficace différentielle par atome :

$$\frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right] = \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right]^{\text{coh}} + \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right]^{\text{incoh}} \quad (1.32)$$

$$= \bar{b}^2 S(Q) + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \quad (1.33)$$

$$\equiv b_{\text{coh}}^2 S(Q) + b_{\text{incoh}}^2 \quad (1.34)$$

Où \bar{b} est la valeur moyenne de la distribution des longueurs de diffusion dans l'échantillon, et la partie incohérente $(\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$ est la variance de cette distribution autour de la valeur moyenne. La partie cohérente est déterminée par le facteur de structure $S(Q)$ décrit précédemment. Étant lié à la structure de l'échantillon, il n'intervient pas dans la contribution incohérente. De même la section efficace totale σ de l'échantillon peut être écrite comme la somme des deux termes :

$$\sigma = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}} = 4\pi N b_{\text{coh}}^2 + 4\pi N b_{\text{incoh}}^2 = 4\pi N \bar{b}^2 \quad (1.35)$$

Il est souvent plus pratique de décomposer $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ de manière légèrement différente : une contribution *distinct*, relative à l'interférence entre les atomes, et une contribution *self*, relative

aux atomes isolés :

$$\frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right] = \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right]^{\text{distinct}} + \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right]^{\text{self}} \quad (1.36)$$

$$= \bar{b}^2 F(Q) + \bar{b}^2 \quad (1.37)$$

$$(1.38)$$

Dans cette équation, $F(Q) = S(Q) - 1$ est la fonction dite d'interférence

Dans le cas d'un système polyatomique composé de N atomes α différents, on peut généraliser l'équation 1.36. On a alors :

$$\frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right] = \bar{b}^2 F_T(Q) + \sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}^2 \quad (1.39)$$

$F_T(Q)$ est la fonction d'interférence totale, elle représente la somme de toute les contributions partielles $F_{\alpha\beta}(Q)$ des paires d'atomes α, β pondérées par des coefficients basés sur les longueurs de diffusion \bar{b}_{α} et décrivant les interactions :

$$F_T(Q) = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* F_{\alpha\beta}(Q) \quad (1.40)$$

Où c_{α} est la concentration atomique de l'atome α avec $\sum_{\alpha} c_{\alpha} = 1$. Le facteur de structure totale est donné par :

$$S_T(Q) = F_T(Q) + 1 = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* S_{\alpha\beta}(Q) = F_T(Q) + \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* \quad (1.41)$$

On note que le facteur de structure partiel $S_{\alpha\beta}(Q)$ converge vers 1 quand Q tend vers l'infinie, tandis que le facteur de structure total converge vers $\sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* = (\sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha})^2$.

Pour tenir compte de la limite thermodynamique pour un échantillon polyatomique, $S_T(Q)$ doit donc être normalisé par ce facteur pour donner $S(Q)$:

$$S(Q) = \frac{S_T(Q)}{(\sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha})^2} = \frac{\sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* S_{\alpha\beta}(Q)}{(\sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha})^2} = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}(Q) \quad (1.42)$$

Les valeurs limites de $S(Q)$ sont $S(\infty) = 1$ et $S(0) = \rho_0 \chi_T k_B T$ ou χ_T est la compressibilité isotherme, k_B la constante de Boltzman.

De manière générale, pour obtenir la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ de l'échantillon à partir de la mesure, il est nécessaire de soustraire d'abord la contribution du porte-échantillon,

de l'environnement échantillon (four...) et le bruit de fond du détecteur correspondant au bruit neutronique ou électronique.

La normalisation de $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ s'effectue ensuite soit par rapport à l'intensité diffractée par un échantillon de référence qui a une section efficace de diffusion connue (généralement du Vanadium), soit à partir des limites $S(0)$ et $S(\infty)$ mentionnées précédemment.

1.3.3 Complémentarité des simulations numériques

En dépit du développement des techniques expérimentales, notre représentation de la structure des verres demeure partielle. Le recours à des simulations peut aider à mieux contraindre des modèles structuraux. Les techniques de la *Dynamique Moléculaire* (DM) ou de *Monte Carlo* (MC) sont celles qui ont été le plus largement utilisées. La DM permet de suivre, dans le temps et en fonction de la température, les mouvements d'un ensemble d'atomes interagissant au moyen d'un potentiel donné. On obtient ainsi des informations sur la dynamique du liquide, sur le comportement lors de la transition vitreuse ou sur la structure du verre. Cette méthode a été appliquée à un grand nombre de verres d'oxydes [29–32]. Cependant, pour des raisons de temps de calcul, les vitesses de trempe numériques sont considérablement plus importantes que celles obtenues expérimentalement. De plus, la détermination de potentiels représentant correctement les interactions atomiques est délicate. La méthode de MC utilise des potentiels pour minimiser l'énergie du système mais elle a été assez peu utilisée [33]. Elle a par contre inspiré la technique *Reverse Monte Carlo* (RMC) qui consiste à déplacer aléatoirement un ensemble d'atomes de façon à reproduire les données expérimentales, sans avoir recours à des potentiels interatomiques [34–36].

L'interprétation des données de diffraction totale $S(Q)$, $G(r)$ est généralement difficile au delà des premiers voisins et, en particulier, pour les matériaux multicomposants. Au cours de la dernière décennie, la méthode (RMC) a été largement utilisé pour un ajustement quantitatif des données de diffraction obtenus sur des verres. Cette technique a permis d'obtenir des modèles atomistiques en accord avec les données de diffraction et les informations structurales extraites de ces modèles a permis de mieux comprendre la structure des verres.

L'ajout d'un modèle de potentiel d'interaction dans le code RMC, appelée souvent la méthode *Reverse Monte Carlo Hybride* (HRMC) est possible, toujours pour le but de mieux comprendre une telle structure. Les méthodes de simulation les plus utilisés seront le but des prochains chapitres.

Bibliographie

- [1] J. Barton, C. Guillemet, Le Verre : science et technologie, *EDP science*(**2005**), Les Ulis, France
- [2] L. Cormier, *J. Phys IV France 111* (**2003**).
- [3] L. V. Raffaely, thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, France (**2008**).
- [4] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, *Masson* (**1982**).
- [5] J. Phalipou, Verres aspects théorique, *Techniques de l'ingénieur AF3600-1*(**2001**).
- [6] V. Jean-Jacques et L. Gilles, les verres phosphates, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS, Université de Bordeaux, (**2010**).
- [7] J. Lucas et C. T. Moynihan *Ed. Proceedings of the III Int. Symposium on Halide Glasses*, Rennes, June (**1985**), Material Science Forum, Trans. Tech. Publications.
- [8] K. H. Sun and M. L. Huggins, Fluoride Glasses. *U. S. Patent* N° 2.511.224 (**1944**).
- [9] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas and P. Brun. *Mater. Res. Bull*, 10 243 (**1975**).
- [10] M. Poulain, M. Chanthanasinh and J. Lucas. *Mater. Res. Bull*, 12 151 (**1977**).
- [11] T. Nakajima, A. Tressaud, B. Zemva (eds). *Advanced Inorganic Fluorides* : Elsevier, (**2000**).
- [12] J. P. Miranday, C. Jacoboni, R. de Pape. *J. Non-Cryst. Solids*, 43 393-401 (**1981**).
- [13] J. P. Miranday, C. Jacoboni et R. de Pape. *Rev. Chim. Minér*, 16 277-282 (**1979**).
- [14] J. P. Miranday, C. Jacoboni, R. de Pape. *J. Non-Cryst. Solids*, 43 393-401 (**1981**).
- [15] W. C. Zachariasen. *J. Am. Chem. Soc.*, 545 3480 (**1932**).
- [16] P. H. Gaskell. *Nature*. 289 474 (**1981**)
- [17] J. M. Dubois, P. H. Gaskell, G. Le Caer. *Proc Roy. Soc*, (Lond) A402 323 (**1985**).
- [18] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics. Copyright (**1976**) by John Wiley Sons, Inc
- [19] W. Callister, Materials Science and Engineering : An Introduction, 5th ed., p. 384. Copyright (**2000**) by John Wiley Sons, Inc.
- [20] A. Le Bail. *Proceeding of CONCIM*, Bon Germany, April(**2003**).
- [21] S. M. Mesli, M. Habchi, M. Kotbi, H. Xu. *Condens. Matter Phys*, 16 1-8 (**2013**).

- [22] P. Chieux. *J. Mol. Struct.*, 296 177 (**1993**).
- [23] M. Leydier, thèse de doctorat, Université d'Orléans, France (**2010**).
- [24] T. E. Faber, J. M. Ziman. *Phil. Mag*, 11 153 (**1965**).
- [25] J. E. Enderby, D. M. North, P. A. Egelstaff. *Phil. Mag*, 14 961 (**1966**).
- [26] P. H. Gaskell, M. C. Eckersley, A. C. Bames, P. Chieux. *Nature*, 350 675 (**1991**).
- [27] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, 3rd edition (Clarendon Press, Oxford, (**1975**)).
- [28] V.F. Sears : *Neutron news* 3,p 26 (**1992**).
- [29] P. H. Poole, P. F. McMillan, G. H. Wolf, in Structure, dynamics and properties of silicate melts, edited by J. F. Stebbins, P. F. McMillan, D. B. Dingwell. *Mineralogical Society of America*, Washington, vol 32 (**1995**).
- [30] B. Vessal, M. Amini, C. Richard, C. R. A. Catlow, M. Leslie. *Trans. Am. Cryst. Assoc*, 27 15 (**1991**).
- [31] M. C. Abramo, G. Pizzimenti, A. Consolo. *Philos. Mag B*, 64 495 (**1991**).
- [32] W. Soppe, C. Van der Marel, H. W. den Hartog. *J. Non-Cryst. Solids*, 101 101 (**1988**).
- [33] V. K. Schiff. *J. Non-Cryst. Solids*, 123 36 (**1990**).
- [34] R. L. McGreevy. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res A*, 354 1 (**1995**).
- [35] R. L. McGreevy. *J. Phys : Condens. Matter*, 13 R877 (**2001**) .
- [36] R. L. Mc Greevy, P. Zetterström. *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295 297 (**2001**).

Chapitre 2

MÉCANIQUE STATISTIQUE ET SIMULATIONS NUMÉRIQUES

Sommaire

Introduction	29
2.1 Les ensembles de la mécanique statistique	30
2.1.1 Ensemble microcanonique	30
2.1.2 Ensemble canonique	31
2.1.3 Ensemble grand-canonique	31
2.2 Simulations numériques	32
2.2.1 Les potentiels d'interactions (champs de forces)	33
2.2.2 La Dynamique Moléculaire	35
2.2.3 Les méthodes de Monte Carlo	36
2.2.4 Comparaison des méthodes classiques	39
2.2.5 Limitations des méthodes classiques	40
Bibliographie	40

Introduction

La mécanique statistique et la modélisation numérique permettent de définir les grandeurs thermodynamiques macroscopiques (comme la pression, l'énergie libre, l'enthalpie, etc. . .) à partir de la modélisation de systèmes à l'échelle microscopique.

En mécanique statistique, c'est la connaissance de la fonction de partition d'un système qui permet d'accéder à l'ensemble des grandeurs thermodynamiques.

L'apport des simulations numériques est de permettre le calcul des moyennes d'ensemble sans avoir à calculer la fonction de partition explicitement. Il existe plusieurs ensembles thermodynamiques en mécanique statistique : l'ensemble microcanonique, l'ensemble canonique, l'ensemble grand canonique, et l'ensemble isobare-isotherme. On suppose que la limite thermodynamique des différents ensembles conduit aux mêmes grandeurs thermodynamiques.

Trois ensembles sont principalement définis ici : l'ensemble microcanonique, l'ensemble canonique et l'ensemble grand-canonique.

Quant à la simulation numérique, les méthodes classiques les plus utilisées seront présentées par la suite : Monte Carlo (MC) et la Dynamique Moléculaire (DM).

2.1 Les ensembles de la mécanique statistique

2.1.1 Ensemble microcanonique

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : le volume V du système, l'énergie totale E du système et le nombre N de particules. Cet ensemble n'est pas l'ensemble naturel pour des observations expérimentales. Dans ces dernières, on travaille

- soit à nombre de particules N , pression P et température T constants, ensemble (N, P, T) ou ensemble isobare-isotherme,
- soit à potentiel chimique μ , volume V et température T , ensemble (μ, V, T) ou ensemble grand-canonique,
- voire à nombre de particules, à volume et à température constants, ensemble (N, V, T) ou ensemble canonique.

Il existe une méthode Monte Carlo développée par M. Creutz utilisant l'ensemble microcanonique, mais elle est très peu utilisée en particulier pour les systèmes moléculaires. En revanche, l'ensemble microcanonique est l'ensemble naturel pour la Dynamique Moléculaire d'un système conservatif, car l'énergie totale est conservée au cours du temps.

Les variables conjuguées aux grandeurs définissant l'ensemble fluctuent au cours de la simulation. Il s'agit de la pression P (conjuguée de V), de la température T (conjuguée de E), et du potentiel chimique μ (conjuguée de N).

2.1.2 Ensemble canonique

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : le volume V du système, la température T et le nombre N de particules. Soit \mathcal{H} le Hamiltonien du système, la fonction de partition s'écrit.

$$Q(V, \beta, N) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta\mathcal{H}(\alpha)) \quad (2.1)$$

Où $\beta = 1/k_B T$ (k_B constante de Boltzmann). La sommation (discrète ou continue) parcourt l'ensemble des configurations α du système. L'énergie libre $F(V, \beta, N)$ du système est égale à ;

$$\beta F(V, \beta, N) = -\ln(Q(V, \beta, N)) \quad (2.2)$$

La probabilité d'avoir une configuration α est donnée par ;

$$P(V, \beta, N; \alpha) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}(\alpha))}{Q(V, \beta, N)} \quad (2.3)$$

Les dérivées thermodynamiques sont reliées aux moments de cette fonction de probabilité, donnant une interprétation microscopique aux grandeurs thermodynamiques associées. L'énergie interne ainsi que la chaleur spécifique sont données par les relations :

– Énergie moyenne

$$U(V, \beta, N) = \frac{\partial(\beta F(V, \beta, N))}{\partial\beta} \quad (2.4)$$

$$= \sum_{\alpha} \mathcal{H}(\alpha) P(V, \beta, N; \alpha) \quad (2.5)$$

$$= \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle \quad (2.6)$$

– Chaleur spécifique

$$C_v(V, \beta, N) = -k_B \beta^2 \frac{\partial U(V, \beta, N)}{\partial\beta} \quad (2.7)$$

$$= k_B \beta^2 (\langle \mathcal{H}(\alpha)^2 \rangle - \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle^2) \quad (2.8)$$

2.1.3 Ensemble grand-canonique

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : le volume V du système, la température T et le potentiel chimique μ . Une fois la fonction de partition et la probabilité pour une configuration seront déterminées, on peut calculer pour cette ensemble, le nombre moyen de particules $\langle N \rangle$ et la susceptibilité χ .

2.2 Simulations numériques

Pour obtenir les propriétés thermodynamiques d'un système donné, il s'agit de savoir calculer la fonction de partition (dans l'ensemble thermodynamique choisi) et de dériver les grandeurs voulues. Il existe plusieurs modèles analytiques qui peuvent établir ces calculs, parmi eux le modèle d'Ising 1D. Ce dernier est le plus simple, malgré cela il présente une complexité et une difficulté analytique [1]. C'est ici qu'interviennent les simulations numériques.

La simulation apporte des informations complémentaires aux outils théoriques et même aux résultats expérimentaux; parfois les théories sont quasi-inexistantes et la simulation numérique est le seul moyen pour étudier le phénomène et le système en question. Diverses méthodes numériques sont employées pour obtenir des modèles structuraux des systèmes désordonnés tels que les liquides et les solides non cristallins, afin de discuter leurs propriétés thermodynamiques, mécaniques, structurales. . .). Ces méthodes doivent être considérées soit comme un outil à confronter aux résultats d'expériences soit comme *brique élémentaire* pour des modèles phénoménologiques intégrant des tailles et des temps comparables à ceux des données expérimentales. On peut classer les méthodes de simulation en deux catégories, les méthodes classiques ou conventionnelles; tributaires des modèles de potentiel d'interaction souvent appelées les méthodes directes, et les méthodes inverses qui se basent principalement sur les données expérimentales.

Les méthodes classiques les plus utilisées sont : la méthode Monte Carlo (MMC), due à Metropolis et al et remonte à 1953 [2], elle est de nature stochastique basée sur des déplacements successifs et aléatoires des particules constituant le système, afin de minimiser l'énergie de ce dernier. La seconde méthode est celle de la Dynamique Moléculaire (MD) qui a été utilisée pour la première fois pour simuler le modèle des disques durs par Alder et Wainwright en 1957 [3], elle permet de suivre, dans le temps et en fonction de la température, les mouvements d'un ensemble d'atomes.

Le temps de calculs importants, le nombre limité de particules des systèmes simulés et la nécessité des modèles de potentiels adéquats sont les inconvénients majeurs de ces méthodes. Un développement de techniques nouvelles par rapport à ces dernières, appelées méthodes inverses, est venu pour contourner ces problèmes.

La méthode Reverse Monte Carlo (RMC) et la EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) sont parmi ces méthodes, leur but est d'élaborer des modèles structuraux tridi-

mensionnels cohérents avec les données expérimentales en se basant principalement sur ces dernières. Dans le cas de la RMC, les configurations du système sont générées sans qu'aucune interaction n'est spécifiée [4–6].

2.2.1 Les potentiels d'interactions (champs de forces)

La description des interactions atomiques ou moléculaires est la première grande difficulté rencontrée dans l'étude du comportement d'un système moléculaire par les méthodes classiques. Il s'agit de choisir le modèle d'interaction, ou champ de force, adéquat pour l'étude d'un tel système. Un modèle sera plus réputé de qualité qu'il sera capable de décrire beaucoup de propriétés.

Au cours des 20 dernières années plusieurs modèles de potentiel U ont été développés et dont la forme générale est toujours similaire, ils utilisent une représentation empirique de l'énergie potentielle dont l'expression la plus simple est donnée par [7, 8] :

$$U = U^l + U^{nl} \quad (2.9)$$

où le premier terme correspond aux interactions *entre atomes liés* par des liaisons covalentes (verres d'oxydes par exemple), le deuxième aux interactions dites *non-liés* Van Der Waals et électrostatique (exemple : matériaux inorganiques ou ioniques dont les verres fluorés font partie).

Trois termes interviennent dans l'expression de U^l , ($U^l = U^{liaisons} + U^{angles} + U^{dièdres}$) ce sont des interactions appartenant à la même molécule (*interactions intramoléculaires*) qui décrivent respectivement l'élongation des liaisons, la déformation des angles et les torsions pour les angles dièdres. Les déformations des liaisons et des angles sont représentées par un oscillateur harmonique avec une sommation sur toutes les liaisons covalentes ou sur tous les angles entre atomes liés par liaisons covalentes.

Expression pour la déformation des liaisons

$$U^{liaisons} = \sum_{liaisons} k_b (b - b_0)^2 \quad (2.10)$$

où b est la longueur de liaison instantanée en (Å), b_0 la valeur de liaison à l'équilibre et k_b la constante de force en ($kcal.mol^{-1}.\text{Å}^{-1}$).

Expression pour la déformation des angles

$$U^{angles} = \sum_{angles} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.11)$$

Avec θ est l'angle instantané en (degrés), θ_0 la valeur à l'équilibre et k_{θ} la constante de force associée en ($kcal.mol^{-1}$).

Déformation des dièdres

Le terme énergétique de déformation des dièdres φ concerne trois liaisons et donc quatre atomes A, B, C et D consécutifs. L'angle dièdre φ correspond à l'angle entre les liaisons AB et CD, donc à la rotation autour de la liaison BC. Ce terme contribue à la barrière d'énergie lors de la rotation d'une liaison. Le terme de torsion est défini de la manière suivante :

$$U^{dièdres} = \sum_{dièdres} \sum_n U_n [1 + \cos(n\varphi - \gamma)] \quad (2.12)$$

où U_n est la valeur de la barrière de rotation d'ordre n en ($kcal.mol^{-1}$), γ la phase en (degrés) et φ représente la valeur instantanée du dièdre exprimée en (degrés).

Le terme qui nous intéresse lors de cette étude est celui des interactions non liées. Ces interactions concernent les compositions chimiques ioniques qui appartiennent à des molécules différentes (*interactions intermoléculaires*). Elles sont décrites par deux termes : U^{LJ} pour les interactions de type Lennard-Jones et U^{ES} pour les interactions électrostatiques.

Les interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques, sont décrites par les interactions Coulombiennes :

$$U^{ES} = \sum_{paires(\alpha\beta)} \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \quad (2.13)$$

q_{α} et q_{β} sont les charges des ions α et β , $r_{\alpha\beta}$ est la distance atomique, ϵ_0 représente la permittivité du vide. Ce potentiel tien compte des interactions à longue portée.

Interactions de Lennard-Jones

Les interactions de Lennard-Jones aussi appelées interactions de type Van der Waals est donnée par :

$$U^{LJ} = \sum_{\text{paires}(\alpha\beta)} 4\epsilon_{\alpha\beta} \left\{ \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6 \right\} \quad (2.14)$$

ϵ caractérise la profondeur du puits de potentiel, σ représente la distance minimale entre deux ions voisins pour laquelle le potentiel de Lennard-Jones est nul [9]. Le premier terme en r_{ij}^{-12} correspond à la répulsion entre deux atomes à courte distance due à l'exclusion de Pauli, le deuxième terme en r_{ij}^{-6} représente l'interaction entre deux atomes à longue portée dues aux dipôles mutuellement induits. Les composantes du champs de forces sont regroupées dans la (figure 2.1). Ces deux potentiels ($U^{LJ}(r) + U^{ES}(r)$); le potentiel Coulombien et le



FIGURE 2.1 – Composantes du Champ de Force. De gauche à droite : Déformations des liaisons, angles, dièdres et interactions non-liées.

potentiel de Lennard-Jones; seront combinés pour construire un modèle de potentiel comme contrainte supplémentaire appliquée aux systèmes de verres fluorés $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ via la méthode HRMC.

2.2.2 La Dynamique Moléculaire

La méthode de la Dynamique Moléculaire consiste à suivre l'évolution des trajectoires au cours du temps (positions et vitesses) d'un ensemble de N atomes contenus dans une cellule de simulation pendant un intervalle de temps de l'ordre de la dizaine à la centaine de picosecondes [10, 11]. Les relations entre mécanique statistique et thermodynamique permettent ensuite de tirer des informations sur la structure du matériau simulé.

La première étape consiste à choisir le mode de représentation des interactions atomiques (champs de forces ou potentiels) sous la forme d'une fonction analytique qui permettra de

calculer les forces subies par chacun des atomes de la cellule de simulation. On confine un cluster de quelques centaines d'atomes dans une cellule dont la taille dépend de la densité du matériau étudié.

Pour commencer la simulation on associe aux atomes de la boîte de simulation des positions et des vitesses initiales. Les positions initiales sont généralement les positions légèrement écartées de l'ordre cristallin. Les vitesses initiales sont attribuées conformément à une distribution de Boltzmann.

Une fois le modèle de potentiel est convenablement choisi, ainsi que les conditions initiales, on autorise chaque particule à se mouvoir sous l'influence des autres particules. Ayant trouvé la force totale sur chaque atome, et on cherche l'équilibre du système selon l'algorithme suivant.

1. Résolution numérique des équations de mouvement pas par pas sur un intervalle de temps de l'ordre de quelques centaines de picosecondes, en utilisant l'un des algorithmes d'intégration (exemple : l'algorithme de Verlet [12] ou l'algorithme préducteur correcteur [13]). Le temps est discrétisé en intervalles de durée Δt
2. A partir des nouvelles positions et des nouvelles vitesses, on calcul l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et donc de l'énergie totale.
3. Répétition de l'étape (1) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Une fois le système est équilibré, les valeurs moyennes des propriétés sont prises sur le nombre total des configurations générées. Une telle moyenne est équivalente à une moyenne prise sur un ensemble statique. Le nombre des configurations doit être suffisamment grand afin d'englober toutes les fluctuations et de permettre ainsi de donner des résultats avec une grande précision.

2.2.3 Les méthodes de Monte Carlo

Les méthodes de simulation de Monte Carlo peuvent être vues comme des méthodes d'approximation, même s'il s'agit d'approximations au sens statistique du terme. Il n'y a pas un consensus absolu sur une définition précise de ce qu'est une technique de type Monte Carlo, mais la description la plus habituelle consiste à dire que les méthodes de ce type se caractérisent par l'utilisation du hasard pour résoudre des problèmes centrés sur un calcul. Elles sont en général applicables à des problèmes de type numérique (exemple : calcul d'intégrale, la résolution d'équations aux dérivées partielles, la résolution de système linéaire), ou bien à

des problèmes de nature elle-même probabiliste (exemple : étude structurale des matériaux désordonnés).

La méthode de Monte Carlo Metropolis (MMC) a été introduite en physique de la matière condensée par Metropolis et al. en 1953 [2]. Elle porte ce nom parce qu'elle est basée sur l'utilisation de nombres aléatoires (jeux de hasard de Monte Carlo). Cette méthode permet l'estimation des moyennes de grandeurs physiques données par la formulation de Gibbs de la mécanique statistique sous la forme d'intégrales multidimensionnelles. Les premières simulations furent réalisées dans l'ensemble canonique (N, V et T constants), puis la technique fut étendue aux autres ensembles statistiques.

On génère une séquence aléatoire d'états accessibles (chaîne de Markov) dans l'espace des configurations du système, et puis on échantillonne en privilégiant les régions où le facteur de Boltzmann $\exp(-U/k_B T)$, (i.e. la densité de probabilité de l'ensemble canonique dans cet espace) est le plus élevé (algorithme de Metropolis). La probabilité d'une configuration particulière d'énergie potentielle U_i est alors proportionnelle à $\exp(-U_i/k_B T)$, autrement dit l'acceptation d'une configuration de la chaîne de Markov est pondérée par une fréquence proportionnelle au facteur de Boltzmann.

Une propriété d'équilibre est alors obtenue comme une moyenne simple sur les configurations acceptées. Cette exploration de l'espace des configurations, en suivant l'algorithme de Metropolis, constitue le premier cas d'échantillonnage suivant l'importance en mécanique statistique. Elle est encore largement utilisée de nos jours parce qu'elle représente un moyen simple et relativement efficace d'obtenir des moyennes de grandeurs physiques dans un ensemble statistique.

Algorithme de Metropolis

Reprenons notre problème de mécanique statistique : nous sommes intéressés le plus souvent par le calcul de la moyenne d'une grandeur A et non pas directement par la fonction de partition. Cette moyenne s'écrit dans le cas de l'ensemble canonique sous la forme :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta U_i)}{Q(N, V, T)} \quad (2.15)$$

où i est un indice parcourant l'ensemble des configurations accessibles au système.

Dans le cas de l'ensemble (N, V, T) , en vertu de l'équation 2.15, il s'agit simplement des configurations de faible énergie potentielle puisqu'elles correspondent à un facteur de Boltzmann $\exp(-\beta U)$ élevé.

Considérons la probabilité P_i dans l'ensemble (N, V, T) , avec :

$$P_i = \frac{\exp(-\beta U_i)}{Q(N, V, T)} \quad (2.16)$$

qui définit la probabilité d'être dans un état i , indiquant la contribution de cet état (son **poide**) à la moyenne d'ensemble. Son évaluation nécessite en principe la connaissance de toutes les configurations pour évaluer la fonction de partition $Q(N, V, T)$. Cette dernière est associée au volume. Plus précisément l'énergie libre du système F , donnée par l'équation 2.2. En pratique il n'est pourtant pas nécessaire d'avoir autant d'information, et un algorithme a été proposé par Metropolis pour parvenir à un échantillonnage préférentiel **de proche en proche**, c'est à dire en générant des configurations avec le bon poids relatif par rapport à la configuration précédente. On génère ainsi une chaîne de Markov, qui doit, pour respecter la normalisation $\sum_i P_i = 1$ en passant d'un ancien état a à un nouvel état n , satisfaire la condition de bilan détaillé.

$$P(a)W_{a \rightarrow n} = P(n)W_{n \rightarrow a} \quad (2.17)$$

Avec $W_{a \rightarrow n}$ la probabilité de transition de l'état a à l'état n . L'algorithme de Metropolis, que nous présenterons ci-dessous, respecte cette condition.

1. Partir d'une configuration initiale (aléatoire ou non),
2. Effectuer un déplacement aléatoire (d'une particule ou d'une molécule), et calculer la variation d'énergie ΔU ($a \rightarrow n$) correspondante,
3. Si ΔU ($a \rightarrow n$) < 0 , accepter la configuration n (la compter dans la moyenne d'ensemble) et recommencer l'étape 2 avec la configuration n comme configuration initiale,
4. Si ΔU ($a \rightarrow n$) > 0 , générer un nombre aléatoire $p \in [0, 1]$
 - Si $p > \exp[-\beta \Delta U(a \rightarrow n)]$, rejeter la configuration n (recompter o dans la moyenne d'ensemble) et recommencer l'étape 2 avec la configuration o comme configuration initiale,
 - Si $p < \exp[-\beta \Delta U(a \rightarrow n)]$, accepter la configuration n (la compter dans la moyenne d'ensemble) et recommencer l'étape 2 avec la configuration n comme configuration initiale.

A chaque fois on reprend le cycle à partir de l'étape 2 jusqu'à l'obtention du minimum de la fonction U .

Il est donc nécessaire pour le calcul utilisant l'une des méthodes conventionnelles (MC ou DM) de se proposer un modèle d'interaction. Celui-ci est difficile à formuler et à chaque fois

le modifier lorsque la concordance entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux n'est pas bonne.

Une solution à ce problème est proposée par la mise au point d'un autre type de Monte Carlo [14] dit Reverse Monte Carlo (RMC). C'est une méthode de simulation permettant de construire des modèles tridimensionnelles en s'appuyant sur le maximum de données expérimentales disponibles sur le matériau étudié, et ceci sans être obligé d'introduire un modèle de potentiel. Elle peut être appliquée pourvu que des données sur le système issues de l'expérience ou provenant de simulations différentes soient disponibles. Elle permet de fournir plus de détails sur la structure du système et en particulier permet de calculer les fonctions de corrélations ou de distributions individuelles. Le chapitre suivant sera consacré à la description de cette méthode.

2.2.4 Comparaison des méthodes classiques

La comparaison entre la méthode de Monte Carlo et la méthode de la Dynamique Moléculaire se fait en considérant l'efficacité relative de ces deux techniques en fonction du problème à traiter. Pour l'obtention des propriétés statiques d'équilibre, les deux méthodes sont équivalentes, car dans ce cas les moyennes temporelles et les moyennes d'ensemble fournissent les mêmes résultats. Il est alors préférable de choisir la méthode de la DM puisqu'elle fournit le mouvement réel des particules. En effet, elle permet ainsi d'atteindre en outre les propriétés dynamiques et de transport qui sont inaccessibles par la technique de MC. Le mouvement détaillé des atomes peut être analysé et conduire notamment à la connaissance des mécanismes précis des phénomènes physiques (e.g. diffusion dans les solides).

D'autre part, la DM offre un échantillonnage plus efficace de l'espace des configurations quand il s'agit de traiter des transitions de phases structurales. Dans ce cas, le chemin à parcourir d'une région de l'espace des phases à une autre requiert un réarrangement collectif des coordonnées de nombreuses particules. La méthode de la DM permet alors de trouver des chemins plus directs que ceux générés par des mouvements MC aléatoires non corrélés et de ce fait moins efficaces.

Par contre, la méthode de MC est plus facile à appliquer, et surtout plus intéressante, dans le cas d'une énergie potentielle mathématiquement compliquée, puisqu'on peut s'affranchir d'une évaluation explicite des forces alors difficile mais indispensable à la DM. Par ailleurs, une situation où la nature non réelle des mouvements MC peut être exploitée est celle des

mélanges, notamment quand l'inter-diffusion des espèces est trop lente pour être observée à l'échelle de temps de la DM. Enfin, de nombreuses techniques de MC ont été développées spécialement pour le calcul des énergies libres.

2.2.5 Limitations des méthodes classiques

Il y a essentiellement deux facteurs qui limitent le champ d'application des méthodes classiques. Le premier est attribué aux modèles de cohésion utilisés, tandis que le second est inhérent à l'emploi des ordinateurs.

La première limitation concerne le modèle énergétique que l'on adopte pour décrire les interactions inter et/ou intramoléculaires, qu'il s'agisse d'une énergie potentielle. Les potentiels d'interaction sont en effet indispensables pour les deux méthodes. D'ailleurs, leur choix constitue la seule approximation importante que l'on fasse en simulation. Ces potentiels sont soit des modèles théoriques, soit des potentiels empiriques d'expression plus ou moins arbitraire.

Le second facteur est lié à la taille réduite du système que l'on peut simuler. Ce sont la capacité mémoire et la puissance des ordinateurs qui limitent cette taille. Le nombre maximum de particules que l'on peut envisager est de l'ordre de quelques millions, et une durée de simulation variant de quelques picosecondes à quelques centaines de nanosecondes. La simulation fonctionne bien si le temps de simulation est très long devant le temps de relaxation des quantités (le pas de temps maximal pour que l'intégration des équations du mouvement reste stable). Cependant des différentes propriétés ont différents temps de relaxation. La limitation de la taille du système à quelques dizaines de milliers d'atomes peut aussi constituer un problème. Dans ce cas, on compte la taille de la cellule de la DM avec la longueur de corrélation des fonctions de corrélations spatiales qui nous intéressent.

Bibliographie

- [1] Nelson and Fisher, *Annals of Physics* 91, 226 (1975).
- [2] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller. *J. Phys. Chem* 21 1087 (1953).
- [3] B. J. Alder, T. E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, 27 (5) : 1208. (1957)
- [4] R. L. McGreevy. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A*, 354 1 (1995).

- [5] R. L. McGreevy. *J. Phys :Condens. Matter*, 13 R877 (2001).
- [6] R. L. Mc Greevy, P. Zetterström. *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295 297 (2001).
- [7] B. R. Brooks, R.E. Brucoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus. *J. Comp. Chem.*, 4 : 187,217, (1983).
- [8] W. D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, I.R. I.R. Gould, K.M. Merz Jr, D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, and P.A. Kollman. *J. Am. Chem. Soc*, 117 :5179 (1995).
- [9] N. M. Putintsev, D.N. Putintsev. *Dokl. Phys. Chem*, 399 278 (2004).
- [10] D. W. Heerman. *Comput.Simul.Methods, Springer*, Berlin (1986).
- [11] J. M. Hail. *Mol.Dyn.Simul*, (1997).
- [12] L. Verlet. *Phys.Rev*, 159 98(1967).
- [13] A. Nordisieck. *Math.Comput*, 16 22 (1962).
- [14] R. L. Mc Greevy, M. A Howe. *Annu. Rev. Mater. Sci*, 22 217 (1992).

Chapitre 3

LA MODÉLISATION REVERSE MONTE CARLO (RMC)

Sommaire

Introduction	44
3.1 La Méthode Reverse Monte Carlo (RMC)	45
3.1.1 Algorithme de la méthode	45
3.1.2 Les contraintes utilisées	50
3.1.3 Cohérence des données et des contraintes	52
3.1.4 L'élaboration des configurations initiales	54
3.2 Discussions des critiques sur la RMC	56
3.3 Variations et méthodes connexes de la RMC	58
3.3.1 Molécules rigides	59
3.3.2 La méthode de convolution pour les matériaux de poudre cristallins	60
3.3.3 D'autres variations	61
3.3.4 Méthodes d'affinement d'un potentiel	62
3.3.5 La Reverse Monte Carlo Hybride (HRMC)	65
Bibliographie	66

Introduction

La technique de simulation par **Reverse Monte Carlo** (RMC) est une méthode générale de modélisation structurale dû à McGreevy, elle est inspirée du principe de la méthode de **Metropolis Monte Carlo** (MMC), et elle est basée sur des données issues de l'expérience [1]. Le code RMC, initialement, développé pour modéliser la structure des liquides et des verres, est actuellement appliqué aux structures cristallines et magnétiques également [2, 3]. Différents types de données peuvent être utilisés et de nombreux systèmes peuvent être modélisés par RMC [4–7]. Bien qu'il y ait actuellement des centaines d'articles publiés utilisant les méthodes RMC, des doutes envers le fonctionnement et la validité de la méthode demeurent chez certains chercheurs. Ces doutes sont les conséquences de certaines idées fausses encore répandues. Le but de la RMC est d'élaborer un modèle, ou bien un ensemble de modèles, qui soit cohérent avec les données expérimentales disponibles et avec d'autres informations issues de l'expérience fournies sous forme de contraintes géométriques. Il n'est pas judicieux de poser la question ; *Est-ce le bon modèle ?*, puisque la réponse ne pourra jamais être connue. On devrait par contre se demander ; *Est-ce un modèle valable ?* Est-ce que ce modèle peut nous aider à mieux comprendre les relations entre la structure et une propriété physique particulière, voire même nous aider à proposer de nouvelles expériences ?

Ce chapitre décrit la méthode RMC classique dont l'algorithme a été déjà décrit en détail [2–7]. Dans ce qui suit les grandes lignes de la méthode seront exposées de façon suffisamment approfondie pour permettre aux lecteurs de comprendre l'intégralité de la méthode.

Comme toute méthode ou technique de calcul, la RMC est critiquée, surtout concernant l'aspect de ses résultats, mais son plus grand succès est, sans aucun doute, d'avoir démontré que les *modèles structuraux tridimensionnels* des matériaux désordonnés pouvaient être élaborés à partir des données expérimentales. Ce succès a stimulé le développement d'autres *méthodes voisines* ou *dérivées du RMC*, utilisées parfois dans le but de *corriger un des aspects particuliers de la RMC*, qui seront également discutées dans ce chapitre. Il est judicieux de juger que la RMC ne concurrence pas les méthodes de simulation numérique telles que le Monte Carlo ou la Dynamique Moléculaire, mais qu'il est plutôt complémentaire de celles-ci. Le RMC insiste sur l'importance des modèles structuraux

tridimensionnels, mais aussi sur l'importance des détails des données expérimentales dans la compréhension des matériaux réels.

3.1 La Méthode Reverse Monte Carlo (RMC)

3.1.1 Algorithme de la méthode

L'algorithme RMC est lui-même une variante de l'algorithme standard de Metropolis Monte Carlo (MMC) [8]. Son but principal est d'élaborer un modèle structural (i.e. un ensemble d'atomes, habituellement appelé une configuration) qui soit cohérent avec une ou plusieurs séries de données expérimentales (aux incertitudes de mesure près) et soumis à un ensemble de contraintes. Les erreurs de mesures sont supposées aléatoires avec une distribution statistique normale. La méthode est exposée, dans le cas de données de diffraction de neutrons par un liquide ou un verre. L'extension de la méthode à d'autres types de données a déjà été décrite ailleurs (ex. [3]). Le logiciel le plus répandu exploitant l'algorithme décrit ci-dessous est appelé RMCA [5].

1. Placer N atomes dans une boîte avec des conditions aux limites périodiques; c'est à dire, la boîte est entourée par des images d'elle-même. Normalement une boîte de forme cubique est choisie, bien que d'autres géométries soient possible (par exemple, une super-boîte comprenant plusieurs mailles d'un cristal). Il vaut mieux que les trois (03) dimensions de la boîte soient aussi égales que possible. La densité d'atomes devrait avoir si possible la même valeur que celle de l'expérience. Les positions initiales des atomes sont arbitraires; soit aléatoires, soit provenant d'une structure cristalline ou des résultats d'un autre modèle ou simulation. L'ensemble des coordonnées des atomes et des dimensions de la boîte s'appelle une *configuration*.
2. Calculer la fonction de distribution de paires partielle (ici aussi appelée la fonction de distribution radiale partielle) pour cette configuration initiale :

$$g_{\alpha\beta}^{CO}(r) = n_{\alpha\beta}^{CO}(r)/4\pi r^2 dr \rho c_{\beta} \quad (3.1)$$

où ρ est la densité d'atomes et c_{β} la concentration d'atomes de type β . Le nombre de coordination (ou coordinence) $n_{\alpha\beta}^{CO}(r)$ est le nombre d'atomes de type β à une distance entre r et $r + dr$ d'un certain atome de type α , puis moyenné sur tous les atomes de

type α dans la boîte. L'exposant C veut dire *Calculé* et l'exposant O veut dire *Old* (ancien).

3. Effectuer une transformée de Fourier des $g_{\alpha\beta}^{CO}(r)$ pour obtenir les facteurs de structure partiels,

$$S_{\alpha\beta}^{CO}(Q) - 1 = \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 [g_{\alpha\beta}^{CO}(r) - 1] \sin Qr / Qr \, dr \quad (3.2)$$

où Q est le vecteur de diffusion.

4. Calculer le facteur de structure total

$$S^{CO}(Q) = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta [S_{\alpha\beta}^{CO}(Q)] \quad (3.3)$$

où b_α est la longueur de diffusion cohérente des neutrons pour un atome de type α .

5. Calculer la différence entre le facteur de structure total mesuré expérimentalement $S^E(Q)$ et celui calculé par RMC à partir de la configuration, $S^{CO}(Q)$ de la façon suivante :

$$\chi_O^2 = \sum_{i=1}^m [S^{CO}(Q) - S^E(Q)]^2 / \wp^2(Q_i) \quad (3.4)$$

où la somme est calculée sur les m points expérimentaux et $\wp(Q_i)$ représente l'incertitude expérimentale. Notons que la valeur minimale de Q_i devrait être supérieure ou égale à $2\pi/L$ où L est la dimension minimale de la configuration.

6. Déplacer aléatoirement un seul atome (en pratique il y a une distance de déplacement minimale). Si la distance séparant deux (02) atomes est inférieure à une distance minimale prédéfinie (i.e. une distance de coupure ou *cut-off*), le déplacement est rejeté et un nouvel atome est choisi pour un nouvel essai de déplacement.
7. Calculer les fonctions de distribution radiale partielles de la nouvelle configuration $g_{\alpha\beta}^{Cn}(r)$, ainsi que les nouveaux facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}^{Cn}(Q)$ et le nouveau facteur de structure total $S^{Cn}(Q)$, puis la différence :

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^m [S^{Cn}(Q) - S^E(Q)]^2 / \wp^2(Q_i) \quad (3.5)$$

L'exposant n veut dire *new* (nouvelle)

8. Si χ_n^2 est inférieur à χ_O^2 le déplacement est accepté, i.e. **la nouvelle configuration** devient **l'ancienne configuration**. Si non le déplacement est accepté avec la probabilité

$$P_{acc} = \exp \left[-\frac{1}{2} (\chi_n^2 - \chi_O^2) \right], \quad (3.6)$$

autrement il est rejeté.

9. Répéter la procédure à partir de l'étape six (06).

Au fur et à mesure que le nombre de déplacements acceptés augmente, la quantité $\chi^2_{\mathcal{O}}$ diminue pour approcher une valeur d'équilibre autour de laquelle elle continuera à fluctuer. La configuration ainsi obtenue représente donc une structure tridimensionnelle cohérente avec les données expérimentales aux erreurs près. L'algorithme exposé ci-dessus, procède à l'affinement du facteur de structure $S^E(Q)$ mesuré, alors que la fonction de distribution de paires (déterminée par les données expérimentales) aurait pu être utilisée. La figure 3.1 illustre quelques étapes dans la modélisation RMC d'un système simple.

Comparativement à la procédure de Metropolis Monte Carlo, la quantité minimisée lors de l'affinement est $(U_n - U_o)/kT$, où U est l'énergie potentielle de la configuration calculée à partir d'un potentiel inter-atomique donné, T la température et k la constante de Boltzmann. Dans le RMC, c'est donc le facteur de structure qui joue le rôle de l'énergie de la configuration, i.e. il conduit l'affinement, et φ joue le rôle de la température. La définition exacte de χ^2 dans le RMC n'est en fait pas très importante. Le but du MMC est de produire une configuration ayant une distribution énergétique de Boltzmann, tandis que le but du RMC est de produire une configuration cohérente avec les données dans la limite des erreurs expérimentales dont les erreurs systématiques (de distribution inconnue) sont généralement les plus importantes. Cette forme de χ^2 est choisie pour le RMC car l'analogie avec le MMC est commode.

Il est utile de rappeler quelques idées clefs de l'algorithme RMC qui sont à l'origine de son succès par rapport à d'autres méthodes (ex. [10, 11]) :

- ▷ Les conditions aux limites périodiques sont utilisées pour éviter les effets de bord, et en pratique la grande taille des configurations (au moins plusieurs milliers d'atomes) évite également les effets de petit nombre.
- ▷ Puisque certains déplacements augmentant la valeur de χ^2 sont acceptés, la configuration finale peut être (en principe) indépendante de la configuration initiale.
- ▷ Il est préférable, si cela est possible, d'affiner directement les données expérimentales (ex. le facteur de structure total), plutôt que des fonctions dérivées des données (ex. les fonctions de distribution radiale partielles) ou bien un ensemble de paramètres dérivés des données (ex. des paramètres d'ordre à courte distance [10, 11]). Cette procédure d'affinement direct des données rend plus facile la compréhension des effets des erreurs expérimentales sur la configuration obtenue.

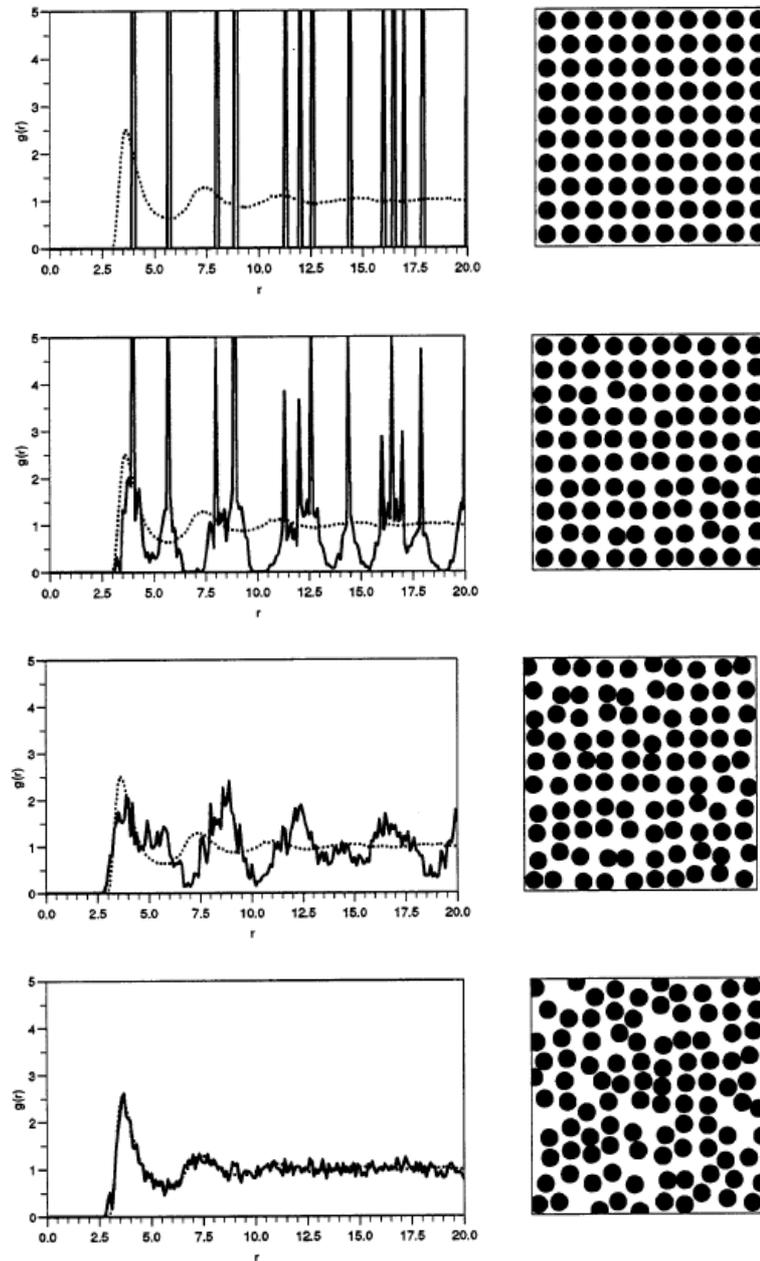


FIGURE 3.1 – Exemple de modélisation RMC d'un système d'essai simple. L'évolution de la configuration (plane) est représentée à droite, et à gauche sont comparées les fonctions $g^C(r)$ calculé (trait continu) et $g^E(r)$ expérimentale (pointillée). $g^E(r)$ est obtenue par simulation MMC employant un potentiel de Lennard-Jones. La configuration initiale est placée en haut de la figure, suivie par deux configurations intermédiaires puis la configuration finale en bas. 2500 déplacements atomiques ont été acceptés. (le bruit statique de $g^C(r)$ provient de la petite taille de la configuration) [9].

- ▷ Le RMC n'utilise pas de potentiel interatomique dans le sens conventionnel du terme, mais seulement dans l'aspect trivial d'une distance minimale interatomique qui joue en fait le rôle d'un potentiel de sphères dures. Le RMC peut donc s'appliquer à n'importe quel système. D'autres aspects concernant une éventuelle utilisation de potentiels interatomiques dans le RMC, seront discutés ultérieurement. L'absence d'un potentiel a le désavantage de priver les modèles RMC d'une cohérence thermodynamique. D'un autre côté, l'utilisation d'un potentiel pourrait être favorable pour les résultats structuraux, comme elle peut être défavorable. Si le potentiel choisi est fixé et qu'il n'est pas compatible avec les données, il est alors possible de minimiser soit χ^2 soit l'énergie de la configuration, mais non tous les deux. Si le potentiel lui-même est affiné pour être cohérent avec les données, il faut que la forme fonctionnelle du potentiel soit appropriée et fonction des propriétés physico-chimiques du système, la minimisation du χ^2 et de l'énergie de la configuration est possible [12–14]. Si la mauvaise forme du potentiel est choisie (ex. un potentiel de paires lorsque les termes de n-corps sont significatifs), l'affinement risque de conduire à un mauvais résultat.

L'algorithme RMC s'adapte facilement à l'affinement simultané de plusieurs jeux de données, pourvu que les fonctions représentant ces données (ex. $S(Q)$) puissent être également calculées à partir de la configuration atomique du modèle RMC. Pour chaque jeu de données un χ^2 est défini puis calculé par l'algorithme qui les ajoute simplement pour produire un χ^2 total. Les poids relatifs des jeux de données sont donc simplement liés à leurs valeurs différentes de φ . Les types de données ainsi combinés par le RMC comprennent à présent : la diffraction des neutrons (y compris la substitution isotopique ex. [12, 15]), la diffraction des rayons X (y compris la diffusion anormale ex. [16]), la diffraction des électrons, l'EXAFS (**E**xtended **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) (ex. [17]), et le RMN (Magic Angle Spinning [18] et Second Moment [19]). Le nombre le plus important de jeux de données ayant été utilisées est à présent cinq (05), provenant de quatre (04) techniques expérimentales différentes [19, 20]. En pratique, la limitation est dans le nombre de jeux de données n'est pas dans l'algorithme RMC, elle réside plutôt dans la difficulté expérimentale d'obtenir des jeux de données suffisants, et qui sont cohérents entre eux. Un avantage particulier du RMC est sa tolérance pour des jeux de données incomplets, ils peuvent avoir des gammes de mesure différentes ou bien des résolutions d'appareil différentes, ou même comprendre des *trous* de mesure (ex. des mauvais points de mesures qui ont été supprimés). Cependant, il est clair que le RMC ne peut pas remplacer une information non-existante dans les données.

3.1.2 Les contraintes utilisées

Un autre aspect clé du RMC est celui de l'emploi des contraintes. Les contraintes les plus significatives sont la densité et les distances de coupure (les *cut-offs*) qui contraignent l'empilement des atomes et qui font partie intégrante et nécessaire de l'algorithme classique. L'empilement des atomes étant le facteur initial le plus important pour déterminer la structure, il est donc incorporé de façon prioritaire dans l'algorithme. Sans ces deux contraintes (la densité et la distance de coupure), le RMC pourrait affiner n'importe quel jeu de données, en dépit d'erreurs expérimentales (systématiques) très larges, pourvu que le nombre de points de données soit moins élevé que le nombre de paramètres affinés (i.e. les $3N$ coordonnées des N atomes). En introduisant des contraintes, les coordonnées atomiques ne sont plus des variables libres mais sont de fait très couplées. L'importance de ces contraintes est démontrée par le fait que le RMC n'arrive pas à affiner des jeux de données comprenant des erreurs systématiques significatives. En effet, l'incorporation des contraintes de densité et de distances de coupure permet au RMC de signaler et corriger certaines erreurs systématiques simples, telle qu'une mauvaise normalisation d'intensité ou un bruit de fond constant.

Les valeurs choisies pour les distances de coupure ne sont pas toujours évidentes et peuvent être assez importantes lorsque peu de données sont disponibles pour la modélisation. Puisqu'il y a toujours au moins un jeu de données (de diffraction), la plus petite valeur de la distance de coupure peut être directement déduite de la fonction de distribution radiale correspondante. Dans l'absence d'autres informations, cette distance de coupure sera utilisée pour toutes les paires d'atomes. Si plusieurs jeux de données sont disponibles, il est alors possible d'estimer les distances de coupure correspondant aux différentes paires d'atomes. Dans la plupart des cas, il est également possible d'estimer certaines distances de coupure en utilisant d'autres données telles que les rayons atomiques ou ioniques, ou bien des résultats obtenus sur des systèmes voisins, etc... Dans l'absence d'informations détaillées, les distances de coupure doivent être toujours sous-estimées (c'est à dire des contraintes plus faibles) afin de ne pas biaiser l'affinement ce qui reviendrait à fausser la configuration atomique obtenue par le RMC.

La deuxième contrainte généralement utilisée est celle de la coordinence (ou nombre de coordination). Cette contrainte permet en quelque sorte de décrire les liaisons covalentes et joue le rôle d'un potentiel à plusieurs corps. Elle peut être appliquée de plusieurs manières, et peut donc être une contrainte forte ou faible. Le nombre de coordination est défini comme

le nombre d'atomes de type β à une distance comprise entre deux rayons fixes d'un atome de type α . Normalement le rayon inférieur est celui de la distance de coupure entre atomes α et β . La contrainte est que ce nombre de coordination des atomes β autour d'un atome α soit égal à un nombre entier choisi. En dénotant f_{RMC} la fraction d'atomes α satisfaisant la contrainte de coordination, et f_{req} la fraction exigée, le terme

$$\chi_{coord}^2 = [f_{req} - f_{RMC}]^2 / \wp_{coord}^2 \quad (3.7)$$

est simplement ajouté au χ^2 total. La pondération de la contrainte de coordination est contrôlée par la valeur de \wp_{coord} . Si cette valeur est très faible (en fait nulle) la contrainte est forte c'est à dire qu'un atome α ayant atteint la coordinnence exigée ne le perdra pas. Une valeur plus importante de \wp_{oord} , i.e. une contrainte faible, favorisera la probabilité qu'un atome α adopte et garde la coordinnence choisie. Il est clair que plusieurs contraintes de coordination peuvent être traitées en même temps en ajoutant leurs χ_{coord}^2 respectifs. Les types d'atomes peuvent être mélangés; par exemple, dans le cas de la silice vitreuse on pourrait contraindre tous les Si à être coordonnés par quatre (04) O et tous les O par deux (02) Si, tandis que pour le silicium amorphe hydrogéné on pourrait contraindre tous les H d'être coordonnés par un (01) Si et tous les Si par quatre (04) atomes, ces 04 atomes pouvant être n'importe quelle combinaison de Si et H.

La coordinnence moyenne peut être également une contrainte. Cela est rarement employé, mais pourrait être pertinent, par exemple, dans le cas de données EXAFS afin de déduire une coordinnence moyenne lorsque une modélisation directe est impossible (ex. trop de diffusion multiple, fonction de résolution trop compliquée, etc).

Enfin une dernière possibilité est de contraindre la coordinnence de certains atomes en particulier plutôt que d'un type d'atomes. Il s'agit donc d'une contrainte forte qui fait appel à une liste de paires d'atomes et de distances inter-atomiques. Par exemple, dans le CS₂ liquide les gammes de distances inter- et intra-moléculaires se recouvrent, empêchant l'emploi d'une contrainte de coordination entre types d'atomes. Par contre, l'emploi d'une contrainte qui coordonne un certain atome C avec toujours les mêmes deux autres atomes S garde la molécule intacte en dépit des positions des autres molécules. De la même manière, des unités structurales complexes telles que les polymères peuvent être maintenues lors d'une modélisation RMC.

En principe, la complexité des contraintes mises en œuvre n'est pas limitée. Jusqu'ici seules des contraintes à deux (02) corps, i.e. appliquées à des paires d'atomes ont été

considérées. Les contraintes à trois (03) corps, telles que celles sur des angles de liaison, peuvent être également employées [21, 22]. Cependant, il faut bien signaler que de telles contraintes reviennent trop cher en temps de calcul. De la même manière, l'utilisation d'un trop grand nombre de contraintes fortes (comme cela peut être le cas afin de décrire de grandes molécules rigides) peut devenir infaisable car cela coûte trop chère en terme de temps de calcul.

3.1.3 Cohérence des données et des contraintes

Tout jeu de données expérimentales comprend des erreurs de mesure, qui sont d'ailleurs habituellement sous-estimées. Par conséquent, même si une contrainte est *sûrement juste*, elle n'est pas forcément cohérente avec le jeu de données en question. De la même manière, différents jeux de données peuvent être incohérents les uns avec les autres. Dans de tels cas, on ne peut pas s'attendre à ce qu'une modélisation RMC puisse bien affiner tous les jeux de données tout en respectant les contraintes. Cela peut être lié au modèle lui-même qui se coince dans un *minimum local*, mais ce sont plus fréquemment les données et/ou les contraintes les responsables. Par exemple, la présence de liaisons covalentes assez rigides donne lieu à des oscillations aux grands Q dans le spectre $S(Q)$. Cependant, les effets de diffusion inélastique peuvent déphaser et amortir ces oscillations et on ne sait pas encore corriger ces effets. Par conséquent, une modélisation RMC conduirait à une mauvaise estimation de la coordinence ou bien à un élargissement de la distribution des distances des liaisons covalentes par rapport à celle obtenue par spectroscopie. En revanche, si le modèle RMC est contraint par le bon nombre de coordination ou par la bonne largeur de la distribution de distances de liaison, il n'affinera plus aussi bien les données. C'est l'utilisateur qui décide de donner plus de priorité aux données ou aux contraintes. Par exemple, il est généralement accepté que le Si dans la silice est coordonné par quatre (04) O, mais la figure 3.2 montre qu'un bon affinement des données de diffraction des neutrons et des rayons X n'est obtenu que pour une coordination de 3.75 [23].

Il a déjà été signalé plus haut que, lors d'une modélisation RMC, les contraintes sur la densité et sur les distances de coupures entre atomes permettent une correction automatique du bruit de fond (constant) et des erreurs de normalisation des données de diffraction. La présence d'un bruit de fond qui suit une fonction polynomiale de faible degré (erreur systématique assez typique) ne peut pas être affinée par le RMC car elle implique des dis-

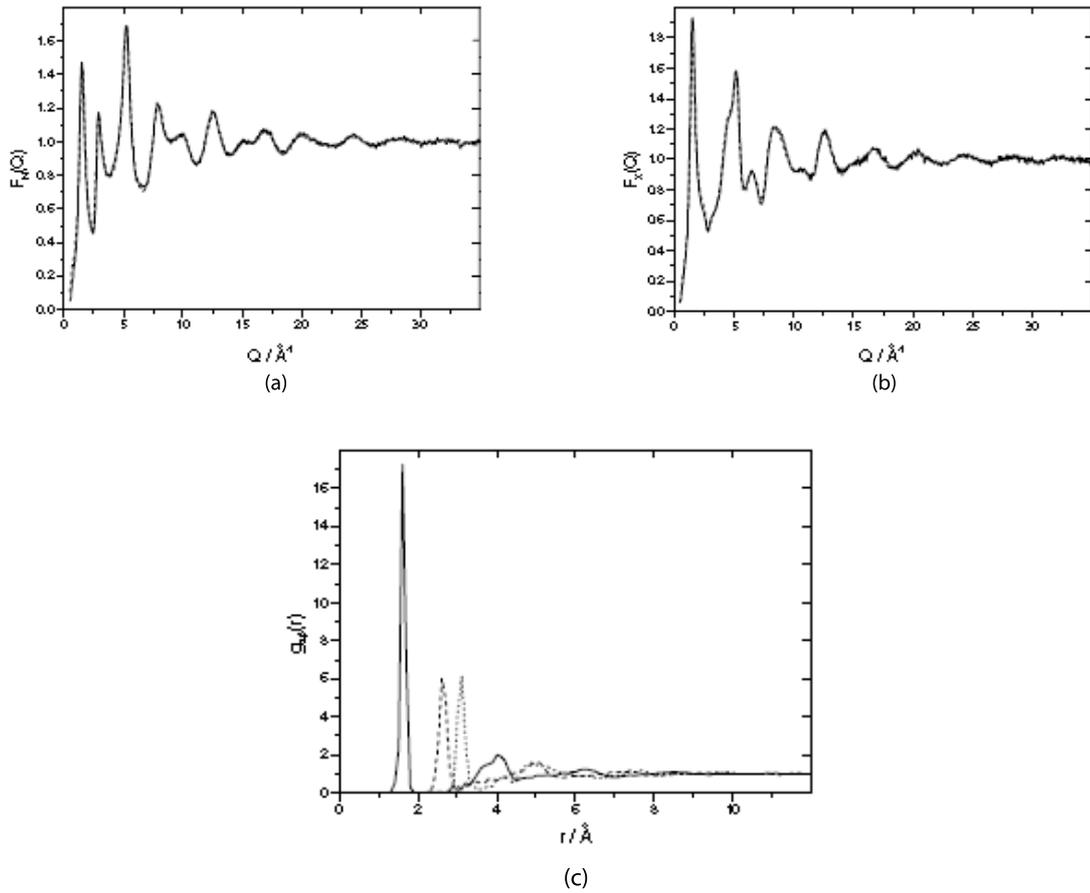


FIGURE 3.2 – Facteurs de structure expérimentaux (courbes continues) pour du silice (SiO_2 vitreux) mesurés par (a) diffraction des neutrons et (b) diffraction des rayons X et comparés aux affinements RMC (tirets). En (c) sont représentés les facteurs de structure partiels $g_{\text{SiO}}(r)$ (trait continu), $g_{\text{OO}}(r)$ (tirets) et $g_{\text{SiSi}}(r)$ (pointillé) obtenus du modèle RMC.

tances entre atomes trop petites et non physiques. Donc, si la différence entre l'affinement RMC et les données du spectre a la forme d'un polynôme de degré faible, il s'agit d'une bonne indication des erreurs sur les données. Si cette différence n'est pas corrélée avec l'allure du spectre, une correction approximative des données peut s'effectuer en soustrayant un polynôme affiné à cette différence (ceci est aussi possible pour le logiciel MCGR [24]). Par contre, si l'erreur de bruit de fond a une allure liée avec celle du spectre, par exemple le cas d'une diffusion magnétique jusque-là méconnue, la différence (RMC-données) ne sera plus forcément une bonne approximation à l'erreur du bruit de fond et ne devra donc pas servir comme correction aux données.

Ces aspects font de la modélisation RMC un outil précieux pour le contrôle de la qualité des données. Même si un utilisateur de RMC ne produit que le modèle structural le plus simple, et ne l'observe pas, la comparaison entre les données et l'affinement RMC peut fournir une réponse très rapide sur la qualité individuelle et la cohérence des différents ensembles de données.

3.1.4 L'élaboration des configurations initiales

Bien qu'en principe le résultat d'une modélisation RMC soit indépendant de la configuration initiale, soumise aux contraintes appliquées ; en pratique la convergence de l'affinement RMC est trop lente si la configuration initiale est très loin de la configuration finale, sauf pour les liquides les plus simples. L'élaboration des configurations initiales est donc une étape clé, et une discussion sur les différentes méthodes disponibles est nécessaire. Cette discussion se limitera aux méthodes étroitement associées aux logiciels et à la méthodologie RMC standard. Une approche fréquente est d'utiliser le programme RMCA mais sans affinement de données. Cela est alors équivalent à une simulation Monte Carlo de sphères dures (le programme HSMC, ou bien CHSMC si des contraintes de coordinence sont appliquées [9]).

Pour la modélisation de liquides non moléculaires, la méthode la plus simple consiste à créer une configuration aléatoire de points et d'utiliser ensuite le programme HSMC jusqu'à l'obtention d'une configuration d'équilibre ayant des distances de coupure adaptées.

Pour les liquides moléculaires, les molécules doivent être *prédéfinies* dans la configuration initiale puisque les contraintes de coordinence employées par la suite ne suffiront pas à produire 100 % des molécules, mais seulement une fraction importante. Même si la configuration initiale comprend toutes les molécules requises avec des positions et des orien-

tations aléatoires, il y aura certaines distances intermoléculaires qui seront trop courtes (i.e. plus petites que les cut-offs). L'utilisation des contraintes de coordinence entre atomes d'une même molécule dans le programme CHSMC peut garantir la structure moléculaire tout en respectant les distances de coupure. En revanche, les contraintes de coordinence entre types d'atomes sont trop **faibles** et ne devront donc pas être utilisées.

En général pour la modélisation RMC des liquides, il n'est pas conseillé d'utiliser une configuration initiale cristalline, même si la densité moyenne est celle du liquide; en raison que le cristal initial ne possède souvent pas assez de volume libre pour **fondre** complètement. Le modèle résultant d'une telle modélisation serait un cristal très désordonné plutôt qu'un liquide, bien que cela ne soit pas trivial en regardant simplement le facteur de structure calculé ou bien la configuration tridimensionnelle. Par contre, pour la modélisation des cristaux, il faut bien commencer par la structure cristalline moyenne déterminée par l'une des méthodes cristallographiques standard. Lorsque cela est possible, les paramètres de la maille utilisés dans la configuration initiale devraient être obtenus à partir des mêmes données qui vont être modélisées et affiner par RMC, pour assurer la cohérence.

Les verres de réseau (**network glasses**) (les verres de métaux de transition par exemple) sont les systèmes les plus complexes nécessitant de bonnes configurations initiales. L'emploi de contraintes de coordination implique que la topologie du réseau reste globalement fixe pendant la modélisation; le RMC ne peut donc affiner les coordonnées initiales que d'une manière relativement restreinte. Néanmoins, la méthode RMC a bien réussi la modélisation des verres de réseau, ce qui indique que dans de nombreux cas, la topologie du réseau des liaisons déterminée chimiquement, est la clé de la structure. Pour les verres $(K_2O)_x(SiO_2)_{1-x}$ la procédure suivante a été employée [18] :

1. Une configuration aléatoire d'atomes de Si est d'abord créée, avec la densité correspondant au verre final.
2. Le programme CHSMC est exécuté avec des contraintes de coordination sur les voisins Si. Des données de RMN utilisant la technique **Magic Angle Spinning** (MAS) permettent de préciser le nombre d'atomes bi, tri ou quadri-coordonnés correspondant au nombre d'atomes de Si possédant (02), (03) ou (04) voisins oxygène pontant (bridging oxygens) nécessaires à la description du modèle final. Les distances initiales Si – Si sont choisies inférieures à deux (02) fois les distances Si – O permises dans la configuration finale. Si nécessaire, il est également possible d'appliquer une contrainte empêchant la

formation d'anneaux de 3-membres [18].

3. Une fois que les contraintes de coordination Si – Si sont satisfaites, des atomes d'O sont ajoutés aux centres de toutes les liaisons Si – Si. Il s'agit des oxygènes pontant.
4. Ensuite des atomes d'O sont mis près des atomes de Si ayant moins de quatre (04) O voisins. Ils deviennent donc les oxygènes non pontant (non-bridging oxygens).
5. Le programme CHSMC est exécuté avec des contraintes de coordination de quatre (04) Si autour de chaque O et de deux (02) O autour de chaque Si, jusqu'à ce que tous les cut-offs soient respectés. Si nécessaire, une contrainte sur l'angle de liaison Si – O – Si peut être également appliquée [22].
6. La configuration initiale ainsi obtenue est un réseau silicaté ayant la topologie requise. Les atomes de K sont ensuite ajoutés de façon aléatoire.

3.2 Discussions des critiques sur la RMC

Les détails techniques les plus importants de la modélisation RMC ont été largement décrits dans les sections précédentes. Il est également important de signaler et de discuter certaines des idées reçues et des critiques sur la modélisation RMC. La critique la plus répandue consiste à dire que les modèles obtenus par RMC ne sont pas uniques, ce qui conduit (de façon illogique) à dire qu'ils ne sont pas corrects et donc que la méthode RMC n'est pas utile. Plusieurs remarques doivent être faites par rapport à cette dernière.

- ▷ On ne peut jamais connaître la *véritable* structure d'un matériau, en ce sens qu'on ne peut pas connaître les positions exactes de tous les atomes, ou même d'un sous-ensemble d'atomes. Cela s'applique aussi bien pour les matériaux cristallins que pour les noncristallins. La limitation principale est que la structure n'est pas statique mais évolue dans le temps. Dans le plus simple des cas, excepté à $T = 0K$, les atomes vibrent et il y a donc une différence entre la structure moyennée dans le temps et la structure instantanée (celle accessible expérimentalement).
- ▷ Un jeu de données expérimentales offre des informations incomplètes sur la structure; par exemple, des corrélations instantanées entre paires d'atomes fournies par la diffraction, ou des projections d'une certaine distribution de densité obtenues par microscopie électronique. A partir de ces informations incomplètes le scientifique essaie d'élaborer un modèle permettant une description valable d'un certain aspect de

la *structure*. Le fait qu'on appelle cette procédure *résolution de la structure* au lieu de *élaboration d'un modèle* n'implique pas que la *solution* soit unique ni correcte. Dans ce contexte, la modélisation RMC n'est pas différente de n'importe quelle méthode de modélisation structurale.

- ▷ Un modèle structural obtenu par RMC n'est pas unique. C'est un des avantages de la méthode et non un inconvénient. Si une méthode ne peut produire qu'un seul modèle (pour un ensemble de données), cela signifie que ce modèle est spécifique à cette méthode; mais cela ne veut pas dire que le modèle est *correct* ni qu'il n'existe pas d'autres modèles cohérents avec les mêmes données.
- ▷ La modélisation RMC permet d'explorer, e. g. par l'utilisation de différentes contraintes et/ou configurations initiales, une gamme de modèles tous cohérents avec les données disponibles. Bien sûr, certains modèles se ressembleront beaucoup. Cependant, le nombre de ces modèles étant toujours infini (indépendamment du type, de la quantité ou de la qualité des données), l'utilisateur du RMC doit s'imposer certaines limites pour générer ses modèles. Ces différents modèles peuvent être utilisés afin de prédire les résultats de futures expériences, et ils seront ensuite testés. Une telle application du RMC constitue un excellent exemple de la méthodologie scientifique classique.
- ▷ Cela nous amène au point clé : le RMC est une méthode de modélisation structurale, rien de plus. Cependant les coordonnées atomiques propres à un certain modèle n'ont pas une grande importance. Ce qui compte est l'utilité des modèles. Peuvent-ils aider à la compréhension de certains aspects du matériau, par exemple, *la relation entre la structure et une propriété physique ?*

D'autres aspects peuvent être également discutés :

- ▷ Les modèles RMC sont de nature statistique. Ils comprendront toujours, à un certain niveau, des erreurs (des *défauts structuraux*) facilement identifiables mais pas aussi facilement corrigées. En effet, les défauts dans le modèle sont parfois liés aux erreurs provenant des données, et essayer de les corriger ne ferait parfois que produire d'autres défauts. Un petit nombre de défauts ne compromet pas forcément l'utilité d'un modèle.
- ▷ Les modèles RMC sont parfois critiqués car il ne prennent pas en compte certaines caractéristiques *connues*. Mais ce n'est pas la faute de la méthodologie. Les modèles RMC sont fonction des données et des contraintes fournies. Si les caractéristiques manquantes ne résultent pas des données et contraintes fournies, elles sont forcément fondées sur d'autres informations non fournies. Si ces informations étaient fournies,

sous forme de données ou de contraintes supplémentaires, ces caractéristiques devraient alors *apparaître*. De même pour des caractéristiques présentes dans le modèle mais connues comme fausses.

- ▷ Cependant, il n'est pas rare que ces caractéristiques *connues* soient simplement des idées proposées pour expliquer des données précédentes (Au fur et à mesure que la bibliographie d'un sujet de recherche se développe, l'expression *X a proposé...* devient *X a montré....* et finalement *Il est bien connu que....*). Si un modèle RMC produit indépendamment une caractéristique *connues* du système étudié, il s'agit alors d'une bonne confirmation. Sinon, cette caractéristique peut être quand même cohérente avec les données et mise en évidence par l'utilisation d'une contrainte adaptée. Autrement, cela peut s'avérer incohérent avec les données. Parfois, des caractéristiques apparemment opposées sont cohérentes avec un modèle RMC unique [25]
- ▷ Si un modèle RMC produit certaines caractéristiques *inattendues*, elles ne devraient pas être vite écartées. Comme toujours, une approche objective vaut mieux qu'une réaction subjective. La modélisation RMC tend à générer la structure la plus désordonnée qui soit cohérente avec les données et les contraintes (bien qu'en pratique la configuration initiale et les paramètres d'exécution jouent également un rôle). Il est donc invraisemblable qu'un ordre structural inattendu apparaisse sans être poussé par les données et les contraintes, donc de telles caractéristiques devraient être prises en sérieux. D'autre part, on préconise souvent l'idée du *Rasoïr d'Occam* : si une solution simple à un problème peut être trouvée, elle tend à être la bonne, et on devrait donc avoir tendance à écarter des solutions apparemment complexes. Dans le cas des structures désordonnées qui sont poussées par des forces d'entropie, par exemple, il serait risqué d'accepter un modèle manifestant un ordre structural inattendu.

3.3 Variations et méthodes connexes de la RMC

Avant de discuter d'autres méthodes de modélisation structurale qui sont semblables au RMC, il faut souligner encore un point ; n'importe quelle méthode produisant un modèle cohérent avec les données est aussi valable que le RMC, éventuellement plus valable si elle prend en compte des contraintes thermodynamiques (ce que le RMC ne fait pas).

Différentes variations sur la méthode RMC sont actuellement connues dans la littérature par leur codes utilisés pour simuler et étudier diverse structures physiques. Citons : le RMC-

MOL [26,27] pour simuler les systèmes à molécules rigides, le MCGOFR [30] ou MCGR [24] et le RMCPOW [7, 35, 36] utilisés respectivement dans la méthode de convolution et la méthode de calcul direct pour simuler les matériaux de poudre cristallins, une autre variation du RMC connue par RMCX [6] utilisée dans la méthode de calcul direct pour les matériaux monocristallins.

Dans ce qui suit deux variations du RMC seront exposés à titre d'exemple

3.3.1 Molécules rigides

Dans le cas des molécules relativement rigides, il n'est pas forcément utile de déplacer des atomes individuellement comme dans l'algorithme RMC classique et un programme RMC spécial (RMCMOL) a été développé. Dans ce programme, les déplacements consistent en des translations et rotations de groupes atomiques pré-définis, :i.e. des molécules [26,27]. Pourtant, en pratique, ce programme ne s'est pas avéré être plus efficace que les déplacements atomiques individuels. En effet, à cause des fortes contraintes stériques, seuls les déplacements de petites molécules étaient acceptés avec une probabilité élevée. De plus, il y avait des inconvénients :

- ▷ La molécule doit être pré-définie. Les informations pertinentes sont normalement obtenues par l'affinement de la partie grands Q du facteur de structure pour en extraire le facteur de forme intra-moléculaire. Ce facteur de forme est en fait plus important à petits Q , mais dans cette région il coïncide avec les corrélations inter-moléculaires. Toute erreur dans l'affinement du facteur de forme sera ainsi amplifiée à petits Q et engendrera donc une erreur dans le facteur de structure inter-moléculaire qui est la fonction affinée par l'algorithme de RMCMOL. Ce problème est bien illustré par les résultats sur le phosphore liquide où une approche en molécules rigides n'a pas pu bien affiner les données [28], tandis qu'une approche de déplacements atomiques avec contraintes de coordination a bien réussi [29].
- ▷ Lors du calcul du facteur de structure (qui est comparé aux données), RMCMOL tient compte des vibrations intra-moléculaires en introduisant un facteur de Debye-Waller dans le facteur de forme. Pourtant, le modèle comprend seulement des molécules rigides, possédant donc d'un volume libre plus important que celui dans la réalité. Soper [31] a également donné cette raison afin d'expliquer le désaccord entre les fonctions de distribution de paires expérimentales et les simulations sur l'eau (de Monte Carlo ou

de Dynamique Moléculaire) employant des molécules rigides. Évidemment, plus les molécules sont flexibles, moins l'approche de molécules rigides est applicable.

3.3.2 La méthode de convolution pour les matériaux de poudre cristallins

Dans la section 3.1, nous avons expliqué que l'algorithme RMC classique essayait d'affiner soit le facteur de structure expérimental $S^E(Q)$, soit la fonction de distribution radiale (de paires) $g^E(r)$. Alors, soit $S^C(Q)$ est obtenu par transformation Fourier de $g^C(r)$, soit $g^E(r)$ doit être obtenu par transformation Fourier de $S^E(Q)$. Dans les deux cas, il faut éviter des erreurs provenant de la troncature de la fonction qui est transformée. Pour obtenir un bon $g^E(r)$ il faut donc mesurer $S^E(Q)$ jusqu'à une grande valeur de Q , ou bien utiliser une méthode inverse (e.g. MCGOFR [30] ou MCGR [24]). Pour obtenir un bon $S^C(Q)$ il faut employer une configuration RMC assez grande pour s'assurer que $g^C(r)$ est plat à la valeur calculée de r la plus grande (la moitié d'une arête, dans le cas d'une configuration RMC de géométrie cubique). Pour la plupart des liquides/verres, cette dernière condition est satisfaite par des modèles de quelques milliers d'atomes. Par contre, les matériaux cristallins, qui possèdent un ordre à grande distance, auraient besoin de quelques milliards d'atomes. Deux approches sont alors proposées : soit $g^E(r)$ est affiné par l'algorithme RMC, soit $S^E(Q)$ est affiné mais l'effet de troncature en r (dû aux dimensions finies de la configuration RMC) est pris en compte par la convolution de $S^E(Q)$ avec la transformation Fourier de la fonction de troncature :

$$\begin{aligned} m(r) &= 1 \quad r < L/2 \\ m(r) &= 0 \quad r > L/2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Mellergård [33] a signalé que les équations originellement proposées par Nield et al. [32] ne sont pas tout à fait justes, et que la fonction devant être convoluée est effectivement $Q.S^E(Q)$, c'est à dire :

$$S_L^E(Q_j) = \frac{1}{\pi Q_j} \int Q_i S^E(Q_i) \left[\frac{\sin(|Q_i - Q_j|L/2)}{|Q_i - Q_j|} - \frac{\sin(|Q_i + Q_j|L/2)}{|Q_i + Q_j|} \right] dQ_i \quad (3.9)$$

La Figure 3.3 montre, pour le système ND_4Cl , un exemple de données $S^E(Q)$ convoluées et l'affinement RMC correspondant. L'erreur dans les équations explique que les oscillations de l'affinement à petit Q soient plus importantes que celles des données $S^E(Q)$ convoluées. La

figure montre également que cette méthode de convolution fait perdre forcément certaines informations concernant l'ordre à grande distance : l'élargissement des pics qui en résulte a tendance à supprimer les pics de Bragg faibles, surtout lorsqu'ils se trouvent à coté des grands pics. Pour cette raison, une nouvelle méthode a été développée pour les matériaux cristallins. Elle est décrite dans la prochaine section.

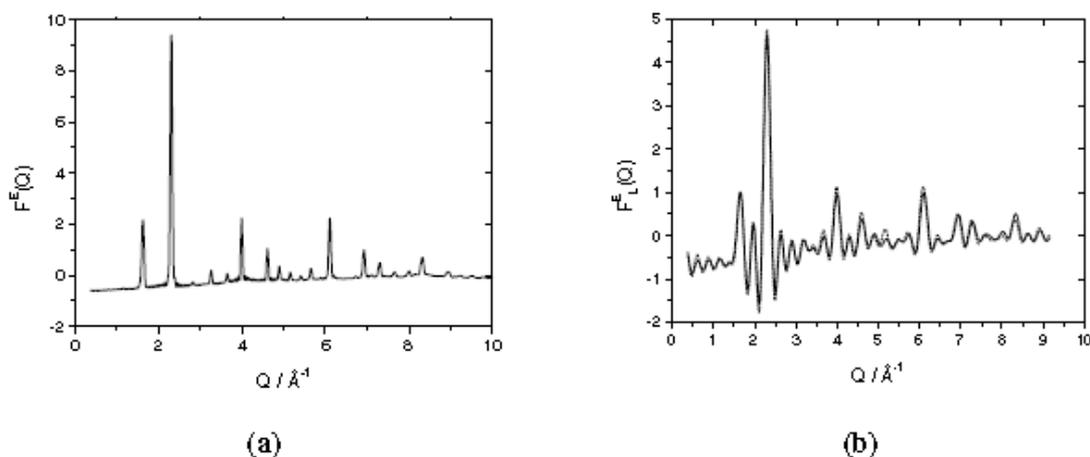


FIGURE 3.3 – (a) Facteur de structure expérimental $S^E(Q)$ pour ND_4Cl [34] (b) sa convolution $S_L^E(Q)$ (courbe continue) et son affinement RMC (tirets).

3.3.3 D'autres variations

Comme discuté ci-dessus, la méthode d'échantillonnage statistique employée en RMC n'a pas de signification particulière; elle est simplement un moyen pour obtenir des modèles cohérents avec les données. Pourtant, certains auteurs ont essayé *d'améliorer* le RMC en modifiant la méthode d'échantillonnage statistique.

- ▷ Toth et Baranyai ont mené une série de tests détaillés, par exemple en contraignant l'entropie lors de l'échantillonnage, ce qui a rendu l'algorithme plus efficace (ex. [37]). De telles modifications peuvent être utiles, en particulier pour les configurations de grande taille.

D'après McGreevy l'addition de telles contraintes *théoriques* (ex. impliquant l'entropie) risque de donner l'impression que le RMC essaie de produire la *vraie* structure, alors que cela n'était pas son but.

- ▷ da Silva et al. ont employé une méthode où la fonction de distribution radiale est calculée à partir d'un ensemble de configurations générées consécutivement (ex. [38]). Ces configurations sont donc corrélées et pour cette raison la méthode n'est équivalente ni à celle impliquant une seule configuration de taille plus grande ni à celle de plusieurs configurations indépendantes. De plus, ces auteurs utilisent une valeur de φ très petite, ce qui peut donner lieu à un accord quasiment parfait avec les données (pourvu que la configuration initiale soit suffisamment proche du résultat final). Ceci est revendiqué comme un avantage de la méthode. Bien que cela soit possible dans le cas de données idéales, pour de vraies données, il est rare qu'un accord parfait soit possible, voire raisonnable. Une autre revendication est de dire que ce nouvel algorithme ne nécessite pas l'utilisation de contraintes *ad hoc* telles que les distances de coupure (distances minimales entre atomes). Cependant, l'utilisation d'une contrainte sur la distance de coupure est complètement équivalente à l'utilisation d'un jeu de données ayant $g(r < r_0) = 0$ et $\varphi(r < r_0) \approx 0$, à cet égard, leur méthode est donc identique au RMC classique dont la formulation en termes de distance de coupure est simplement plus transparente et compréhensible physiquement.
- ▷ Adams et Swenson (ex. [39]) ont ajouté au programme RMCA la possibilité de contraindre la somme des valences des liaisons (i. e. le nombre total d'électrons partagés dans les liaisons covalentes) calculée à partir d'une configuration. Cela est similaire à l'inclusion d'un potentiel de forme simple. Si cette contrainte est relativement douce, elle a essentiellement l'effet d'empêcher certains défauts structuraux qui pourraient être produits lors de l'échantillonnage statistique. De plus, la valence des liaisons des modèles finaux peut également être utilisée de façon auto-cohérente pour calculer, par exemple, les chemins de conduction ionique. Une contrainte semblable est maintenant disponible dans le programme RMCPOW.

3.3.4 Méthodes d'affinement d'un potentiel

Plusieurs méthodes produisant un modèle structural à partir des données expérimentales, mais via l'affinement d'un potentiel interatomique (e.g. [40, 41]), ont été développées. La plus utilisée est sans doute la méthode EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) développée par Soper [41]. A première vue, il semblerait que de telles méthodes produisent des résultats plus justes que ceux du RMC puisqu'ils sont cohérents avec les données et un

potentiel. Pourtant, quelques précautions sont à prendre. Les méthodes d'affinement d'un potentiel utilisent toutes le même genre d'algorithme. Tout d'abord, un potentiel initial est utilisé pour générer une structure initiale (e.g. via MMC) et pour calculer un facteur de structure (ou une fonction de distribution radiale). Le résultat est alors comparé aux données expérimentales. La différence entre le facteur de structure (ou la fonction de distribution radiale) calculé et les données est ensuite utilisée pour générer un nouveau potentiel, et ainsi de suite. Lorsque l'accord entre calcul et données satisfait certaines conditions, le potentiel peut être alors employé pour générer plusieurs configurations (toutes cohérentes avec les données) qui permettent de calculer, par exemple, des fonctions de corrélation de plus grand ordre avec une précision statistique élevée (Figure 3.4). L'échantillonnage statistique et la cohérence thermodynamique sont certainement meilleurs que ceux du RMC, et l'emploi d'un potentiel évite la production de certains défauts dans le modèle. Néanmoins, il faut se poser quelques questions :

- ▷ Est-ce que le modèle structural généré est influencé par le choix arbitraire de la forme du potentiel ? Qu'est-ce qui arrive si cette forme n'est pas bien adaptée au système modélisé ? Dans de nombreux cas, lorsque le système peut être décrit par un potentiel à 2-corps effectif, cela ne pose probablement pas de problème. En revanche, lorsque les effets des forces à plusieurs corps sont significatifs (ceci n'impliquant pas forcément que ces forces elles mêmes soient importantes), ce choix arbitraire du potentiel risque d'empêcher certaines configurations atomiques. Certes, il n'y a aucune garantie pour que le RMC fasse mieux. Pour les systèmes proches d'une transition (e.g. de métal isolant), le fait d'imposer une forme simple et globale du potentiel peut générer de mauvais résultats (de même pour n'importe quelle simulation employant un potentiel simple et global).
- ▷ Est-ce que le potentiel affiné est valable pour autre chose que la production d'un modèle structural, par exemple, est-ce qu'il peut servir dans une simulation de Dynamique Moléculaire ? Probablement pas... Dans un cas simple comme la modélisation de l'argon liquide basée sur un potentiel de Lennard-Jones, où l'on sait que la forme du potentiel est correcte et qu'il n'y a que deux (02) paramètres à déterminer, il serait étonnant qu'il y ait un problème avec le potentiel affiné. Cependant Soper [31] a mené une série de tests qui montrent que plusieurs potentiels peuvent être affinés par EPSR, aussi bien pour des systèmes atomiques que moléculaires, qui reproduisent bien les facteurs de structure expérimentaux et même les corrélations à 3-corps c'est à dire,

les différents potentiels correspondent tous à une bonne représentation de la structure. Ces résultats suggèrent que les potentiels affinés, au moins ceux qui sont relatifs aux méthodes d'affinement développées jusqu'ici, sont utiles dans le contexte du programme de modélisation, mais ne devraient pas être utilisés hors de ce contexte là.

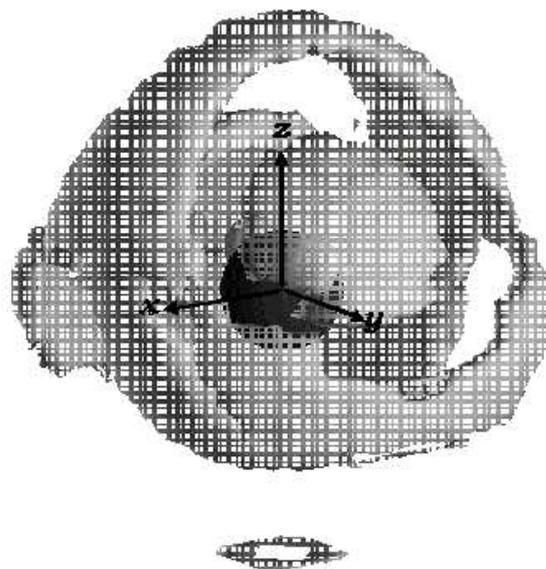


FIGURE 3.4 – La fonction de densité spatiale de l'eau déterminée par modélisation EPSR [31] Au centre de l'image se voit une molécule d'eau et un repère cartésien. Les surfaces de densité autour de cette molécule centrale correspondent à la densité relative des molécules d'eau en fonction des coordonnées polaire(r, θ, φ) liés au repère cartésien. L'iso-surface montrée correspond à une densité de $1.35 \times$ la densité de l'eau en état massif.

Rappelons que si une forme et des paramètres initiaux adaptés sont choisis pour le potentiel, le facteur de structure résultant de la modélisation peut être en bon accord avec les données même si elles contiennent d'importantes erreurs. De mauvaises données ou des données limitées ne contiennent que des informations limitées, et aucune méthode ne peut en extraire davantage d'informations. Notons également que certains types d'erreurs dans les données mènent à des résultats prévisibles dans la modélisation RMC : par exemple, une pente dans le bruit de fond à grand Q cause souvent un pic aigu ou une marche accentuée à petit r dans le $g(r)$. Le fait d'imposer un potentiel dans la modélisation étalera ces effets d'une manière moins prévisible. En tenant compte de ces avertissements, il est clair que, pour la

modélisation structurale de beaucoup de liquides, une méthode telle que celle de l'EPSR a suffisamment d'avantages sur le RMC pour être conseillée. Pour la modélisation des verres, cela n'est pas encore évident, bien que les verres métalliques soient certainement bien adaptés à une telle méthode car il s'agit quasiment des systèmes de sphères dures. Il n'est pas encore clair que la méthode soit valable pour les matériaux cristallins et nous pouvons résumer ainsi : le RMC est une méthode plus générale et peut donc s'appliquer à presque n'importe quel système, tandis que l'EPSR est plus spécifique et fournira de meilleurs résultats dans les cas appropriés.

3.3.5 La Reverse Monte Carlo Hybride (HRMC)

La Reverse Monte Carlo Hybride est une méthode (algorithme) d'ajustement qui vise à produire des structures atomiques tridimensionnelles (coordonnées), des matériaux désordonnés, compatibles avec une grande variété de données expérimentales. La HRMC combine entre les deux techniques de simulation, RMC et MMC, tout en assurant un environnement de faible énergie d'interaction pour les liaisons locales. Les données expérimentales peuvent inclure la diffraction des électrons, des rayons X, des neutrons, l'EXAFS et des informations concernant la porosité.

La méthodologie HRMC a été développée pour répondre à deux lacunes critiques dans deux domaines qui emploient le principe l'algorithme de Metropolis Monte Carlo.

1. La traditionnelle minimisation de l'énergie du système dans la méthode de Metropolis Monte Carlo (MMC) qui produit des configurations atomiques en minimisant une fonction empirique de l'énergie potentielle. Cette méthode n'a aucun lien direct avec les données expérimentales.
2. La méthode Reverse Monte Carlo (RMC) qui s'adapte à tous types de données expérimentales telles que la fonction de distribution radiale $G(r)$ ou le facteur de structure $S(Q)$. Cette méthode tend à produire des environnements locaux non physiques sous forme de parasites ou de pics artificiels pour les matériaux qui ont d'importants angles de liaison et qui sont dû aussi au manque de données ainsi qu'aux erreurs systématiques.

La méthode HRMC aborde les deux questions en même temps ; minimiser l'énergie potentielle ainsi que l'écart entre les fonctions calculées par simulation et celles issues des données expérimentales.

D'un point de vue algorithmique [12,13,42–45], comme cité ci-dessus, cette technique additionne dans le paramètre χ^2 le facteur énergétique de Boltzmann à la différence entre les fonctions calculées et celles obtenues expérimentalement. La contribution du facteur énergétique est mesurée via un poids statistique ω . La nouvelle forme du χ^2 est alors exprimée par,

$$\chi^2 = \sum_i (G^C(r_i) - G^E(r_i))^2 / \wp^2 + \omega U / k_B T \quad (3.10)$$

avec une probabilité d'acceptation :

$$P_{acc} = \exp(-(\chi_n^2 - \chi_O^2)/2) \exp(-\Delta U / k_B T) \quad (3.11)$$

La HRMC présente donc, une technique **deux en un**, vu la compatibilité du modèle résultant avec les données expérimentales ; d'une part (cela est dû à RMC), et d'autre part, l'aspect thermodynamique du modèle HRMC dû au potentiel d'interaction (le principe du MMC).

Bibliographie

- [1] R. L. McGreevy and L. Pusztai. *Mol. Sim.*, 1 359 (1988).
- [2] R. L. McGreevy and M.A. Howe. *Ann. Rev. Mat. Sci.*, 22 217 (1992).
- [3] R. L. McGreevy. in *Computer Modelling in Inorganic Crystallography*, ed. C. R. A. Catlow Academic Press 151, (1997).
- [4] D. A. Keen and R.L. McGreevy. *Nature*, 344 423(1990).
- [5] R. L. McGreevy, M.A. Howe and J.D. Wicks. *Studsвик Neutron Research Laboratory internal report*, (1993).
- [6] V. M. Nield, D. A. Keen and R. L. McGreevy. *Acta Cryst. A*, 51 763 (1995).
- [7] A. Møllergård and R. L. McGreevy. *Acta Cryst. A*, 55 783 (1999).
- [8] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller. *J. Phys. Chem.*, 21 1087 (1953).
- [9] R. L. McGreevy. *J. Phys. :Condens. Matter*, 13 R877 (2001).
- [10] V. Gerold and J. Kern. *Acta Metallurgica*, 35 393 (1987).
- [11] W. Schweika and H. G Haubold. *Phys. Rev. B*, 37 9240 (1988).
- [12] M. Kotbi, H. Xu, M. Habchi, Z. Dembahri. *Phys. Letters A*, 315 463 (2003).

- [13] G. Opetal, T. Petersen, B. O'Malley, I. Snook, D. G. McCulloch, N. A. Marks, I. Yarovsky. *Mol. Sim*, 28 927 (2002).
- [14] J. Pikunic, C. Clinard, N. Cohaut, K. E. Gubbins, J. M. Guet, R. J. M. Pellenq, I. Rannou and J. N. Rouzaud. *Langmuir*, 19 8565 (2003)
- [15] R. L. McGreevy and L. Pusztai. *Proc. Roy. Soc. A*, 430 241 (1990).
- [16] Y. Waseda, S. Kang, K. Sugiyama, M. Kimura and M Saito. *J. Phys,Cond. Matter*, 12 195 (2000).
- [17] W. Bras, R. Xu, J. D Wicks, F. Van der Horst, M. Oversluizen, R. L McGreevy and W. van der Lugt. *Nucl. Inst. Meth. In Phys. Res A*, 346 394 (1994).
- [18] J. D. Wicks and R. L. McGreevy. *Phase Transitions*, 61 195 (1997).
- [19] J. C. McLaughlin. *J. Mol. Graphics and Modelling*, 17 275 (1999).
- [20] J. D. Wicks, I. Börjesson, G. Bushnell-Wye, W. S Howells and R. L McGreevy. *Phys. Rev. Lett.*, 74 726 (1995).
- [21] S. Kugler, L. Pusztai, L. Rosta, R. Bellissent and P. Chieux. *Phys. Rev.B*, 48 7685 (1993).
- [22] D. A. Keen. *Phase Transitions*, 61 109 (1997).
- [23] S. Kohara. *Private communication*, (2001).
- [24] L. Pusztai and R.L McGreevy. *J. Neutron Res*, 8 17 (1999).
- [25] L. Karlsson and R. L. McGreevy. *Solid State Ionics*, 76 301 (1995).
- [26] M. A. Howe. *Mol. Phys*, 69 161 (1995).
- [27] M. Stolz, R. Winter, W. S Howells, R. L McGreevy and P. A Egelstaff. *J. Phys. Cond. Matter*, 6 3619 (1994).
- [28] M. Scheider, A. N. North and J. C Dore. *Mol. Sim*. 11 345 (1993).
- [29] M. A. Howe, R. L. McGreevy, I. Pusztai and Borzsak. *Phys. Chem. Liq.*, 25 204 (1993).
- [30] A. K. Soper. in Neutron scattering data analysis ed. M. W. Johnson, *IOP conference series.*, 107 192 (1992).
- [31] A. K. Soper. *Mol. Phys*, in press (2001)
- [32] V. M. Nield, D. A. Keen, W. Hayes and R. L. McGreevy. *J. Phys. Cond. Matter*, 4 6703 (1992).

- [33] A. Mellergård. *Private communication.* (**2001**).
- [34] A. V. Belushkin, D. P. Kozlenko, R. L. McGreevy, B. N. Savenko and P. Zetterström. *Physica B*, 269 297 (**1999**).
- [35] R. L. McGreevy and A. Mellergård. *AIP Conf. series.*, 479 19 (**1999**).
- [36] A. Mellergård and R. L. McGreevy. *Chem. Phys*, 261 267 (**2000**).
- [37] G. Toth and A. Baranyai. *J. Chem. Phys.*, 107 7402 (**1997**).
- [38] G. Toth, L. Pusztai and A. Baranyai. *J. Chem. Phys.*, 111 5620 (**1999**).
- [39] S. Adams and J. Swenson. *Phys. Rev. Lett.*, 84 4144 (**2000**).
- [40] W. Schommers. *Phys. Rev A*, 28 3599 (**1983**).
- [41] A. K. Soper. *Chm. Phys*, 202 295 (**1996**).
- [42] T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D . G. McCulloch, G. Opletal. *Carbon* 41 2403 (**2003**).
- [43] G. Opletal, T. C. Petersen, B. O'Malley, I. K. Snook, D . G. McCulloch, I. Yarovsky. *Comp. Phys. Comm*, 178 777 (**2008**)
- [44] M. Habchi, S.M. Mesli, M. Kotbi and H. Xu. *Eur. Phys. J. B*, 85 (2012) 255 (**2012**).
- [45] S. M. Mesli, M. Habchi, M. Kotbi, H. Xu. *Cond. Matter Phys.*, 16 13602 1-8 (**2013**).

Chapitre 4

MODÉLISATION STRUCTURALE DES VERRES $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$

Sommaire

Introduction	69
4.1 Présentation du système étudié	71
4.1.1 Procédure expérimentale	72
4.2 Structure des verres $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$	73
4.3 Modélisation structurale du $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ par RMC	77
4.3.1 Détails de la simulation	77
4.3.2 Résultats et discussions	79
4.4 Modélisation structurale du $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ par HRMC	85
4.4.1 Choix du potentiel d'interactions	86
4.4.2 Étude de la validité du potentiel choisi dans les verres de fluorures	86
4.4.3 Résultats et discussions	87
4.5 Conclusion	92
Bibliographie	92

Introduction

Le manque de modèles structuraux précis vient du désordre atomique qui empêche une description absolue comme pour les composés cristallins. La structure d'un cristal parfait

est entièrement décrite par la position des atomes à l'intérieur d'une cellule unitaire et par les symétries de translation permettant de reproduire cette cellule dans l'espace. Une description totale de la structure du verre nécessiterait la détermination des coordonnées de chaque atome dans le composé, une tâche bien entendu impossible. Il est donc préférable de parler en terme statistique de la position moyenne des atomes et de déterminer les conditions qui définissent leur arrangement [1, 2].

Lors d'une expérience de diffraction on obtient une information sur la structure statique du verre via le facteur de structure $S(Q)$. La transformée de Fourier du facteur de structure donne une fonction de corrélation, $G(r)$, qui offre une bonne résolution des distances et du nombre des premiers voisins. Mais l'insuffisance de l'information structurale; qui résulte de l'absence, l'abondance faible des isotopes ou isomorphes et de l'instabilité de ces derniers dans les systèmes étudiés nous oblige de faire recours à des simulations numériques, permettant d'affiner et de compléter nos connaissances sur la structure du verre [3].

Les verres fluorés de métaux de transition (TMFG) sont étudiés au Mans, depuis leur découverte en 1979. Leurs compositions chimique sous sa forme ternaire est : $A^{II}F_2 / M^{II}F_2 / M^{III}F_3$ avec $A^{II} = Pb^{2+}, Ba^{2+} \dots$; $M^{II} = Mn^{2+}, Zn^{2+} \dots$; $M^{III} = Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+} \dots$. Ces verres on fait l'objet de nombreuses études structurales à l'aide de techniques diverses EXAFS [4, 5], diffraction magnétique et nucléaire des neutrons [6–8], Raman [9, 10], RPE [11–15] et la méthode Rietveld pour les matériaux désordonnés (RDM) [16, 17], qui ont permis de mettre en évidence et de caractériser un réseau d'octaèdres $M^{II}F_6^{4-}$ et $M^{III}F_6^{3-}$ peu distordus et formant des files entre lesquelles les ions A^{2+} s'insèrent.

Dans une première partie de ce chapitre, nous étudierons les verres fluorés de métaux de transition de type BaMn(Fe/V)F₇, par la méthode (RMC), en se basant sur les données expérimentales issues de la diffraction des neutrons par la technique de la substitution isomorphe [17]. Une seconde phase de calcul, que nous avons jugé nécessaire, représente ainsi l'objectif principal, à savoir l'hybridation de la RMC. Elle consiste en l'ajout d'une contrainte énergétique utilisant un modèle d'interaction combiné, dans le but est d'assurer un bon accord avec les résultats expérimentaux et ceci au niveau des fonctions de corrélation $H(r)$, ainsi que la reproduction et la correction des fonctions de distribution de paire $g(r)$.

4.1 Présentation du système étudié

Du côté de l'infrarouge la limite spectrale de transparence du verre dépend de la plus grande fréquence naturelle des vibrations moléculaires du réseau. Cette fréquence naturelle sera d'autant plus petite que les ions en présence sont plus lourds et moins chargés. L'idée de pouvoir développer des fibres optiques transmettant l'infrarouge, a fait appelle à d'autre type de verres, où l'oxygène (verres d'oxydes) serait remplacé par le fluor (verres fluorés), dont l'anion monovalent F^- est plus lourd que l'ion divalent O^{2-} . En 1975 [18], une série de verres fluorés dont le formateur est le fluorure de zirconium ZrF_4 fut décrite. Par la suite, d'autres formateurs comme AlF_3 , GaF_3 et InF_3 furent revendiqués. Les premiers verres synthétisés étaient des fluorozirconates ternaires de type $ZrF_4 - BaF_2 - LnF_3$, Ln étant un lanthanide. Par la suite, on se rendit compte que l'ajout de quelques pour cent d'aluminium permet de stabiliser le réseau vitreux. La question posée était alors de savoir si l'existence de verres fluorés était liée au caractère chimique particulier du zirconium, ou si elle procédait d'un mécanisme beaucoup plus général de stabilisation de fluorures complexes à l'état amorphe. Dans le premier cas, les perspectives de développement de ces verres se trouvaient limitées par les caractéristiques du zirconium en milieu fluoré, notamment en ce qui concerne les températures de ramollissement, de fusion et de décomposition, la tenue aux solutions aqueuses et la transparence infrarouge.

Au contraire, l'existence éventuelle de verres fluorés ne contenant pas le zirconium rendait concevable la synthèse de verres utilisables dans un domaine thermique plus élevé, chimiquement plus inertes et présentant un domaine de transparence plus étendu.

Les travaux exposés dans les articles [19–21] "*Nouveaux verres formés par les fluorures d'éléments de transition 3d*", montrent que des verres fluorés peuvent être préparés à partir d'une combinaison ternaire de fluorures de métaux de transition (CrF_3 , FeF_3 , MnF_2 , CuF_2 , ZnF_2 , GaF_2) et de fluorures alcalins, alcalino-terreux, fluorure de plomb, avec incorporation éventuelle de fluorures de terres rares.

Les $BaMn(Fe/V)F_7$ sont les verres de fluorures dont nous voulons faire une étude structurale dans cette thèse. Ces types de verres ont une composition ternaire de forme $Ba^{2+}F_2 - Mn^{2+}F_2 - (Fe^{3+}/V^{3+})F_3$, c'est une association successive de fluorure d'alcalino-terreux $Ba^{2+}F_2$ et de fluorure de métaux de transition $Mn^{2+}F_2$ et $(Fe^{3+}/V^{3+})F_3$.

Les composés de coordination, espèces dans lesquelles divers anions se lient à un atome ou, à un ion d'un métal de transition, présentent un état de spin défini. Dans le cas des

ions $3d^4$ à $3d^7$, dans une configuration géométrique octaédrique ou légèrement distordue (le cas des verres fluorés de métaux de transition 3d), le phénomène de transition de spin peut être observé. Cette transition est rencontrée lorsque la force du champ de ligand est dans une certaine gamme, pour laquelle une conversion thermique devient possible entre les ions à l'état Bas Spin (BS), à basse température, et à l'état Haut Spin (HS) à haute température. Des propriétés magnétiques, optiques etc..., seront déterminées suivant ces deux cas. Exemple pour les propriétés optiques, la coloration des verres est essentiellement obtenue par l'ajout de métaux de transition, la couleur provient des transitions électroniques [22].

4.1.1 Procédure expérimentale

Préparation du verre BaMn(Fe/V)F_7

Les Verres dans les systèmes fluorés avec un contenu élevé des cations 3d, ont été préparés d'abord par Miranday et al [19, 20]. Comme la plus part des verres, la préparation du BaMn(Fe/V)F_7 est issue d'un refroidissement d'un liquide surfondu. Le liquide surfondu est constitué de mélanges anhydres de fluorures binaires (Ba^{2+}F_2), (Mn^{2+}F_2), ($(\text{Fe}^{3+}/\text{V}^{3+})\text{F}_3$) dans un creuset de platine à une température de 750 °C. Le mélange est maintenue pendant 3 heures à cette température, suivi d'un refroidissement jusqu'au 280 °C [23]. La coulée et le recuit du mélange (verre surfondu) se fait dans un moule de bronze chauffé à 200 °C [17].

Diffusion neutronique par substitution isomorphe

La substitution isotopique dans les verres fluorés de métaux de transition 3d est malheureusement à peine possible parce qu'un des meilleurs candidats 3d (Ni) ne mène pas aux domaines vitreux larges. La paire atomique Fe/V est particulièrement convenable pour le remplacement isomorphe dans les matériaux de fluorures dus à la grande différence dans les longueurs de diffusion de neutrons [$0,945(\text{Fe}) - 0,03824(\text{V})$]. 10^{-12} cm, et que les raisons cristallographiques (qui caractérisent l'ordre locale) soutient bien ce choix. Les longueurs de diffusion b pour les différents éléments constituant les verres en question sont mentionnés dans le (tableau 4.1).

En règle générale, quand un fluorure cristallin à base de Fe^{3+} existe, le matériau équivalent V^{3+} peut être aussi préparé, avec une variation des dimensions de mailles qui généralement ne dépasse pas les 1% [17]. Les mesures de densité fournissent le même nombre pour les deux

verres : $\rho_0 = 0,0710 \pm 0,0003 \text{Å}^{-3}$ atome. Les données neutroniques pour les deux verres : BaMnFeF₇ et BaMnVF₇ ont été enregistrées à l'ILL (Grenoble) sur l'instrument D4, de longueur d'onde $\lambda = 0,497 \text{Å}$ [17]. Le (tableau 4.2) évoque les coefficients $W_{\alpha\beta}$ des partielles pour les deux type de verres.

Tableau 4.1 – La longueur de diffusion b pour les différents éléments des verres BaMn(Fe/V)F₇.

Atome	Ba	Mn	Fe	V	F
$b [10^{-12} \text{cm}]$	0,507	-0,373	0.945	-0,03824	0,5654

Tableau 4.2 – Les coefficients $W_{\alpha\beta}$ des partielles pour le BaMnFeF₇ et le BaMnVF₇.

$W_{\alpha\beta}$	BaMnFeF ₇ (1)	BaMnVF ₇ (2)
$W_{\text{BaBa}} (1) / W_{\text{BaBa}} (2)$	0,01006	0,01559
$W_{\text{BaFe}} (1) / W_{\text{BaV}} (2)$	0,03794	-0,00236
$W_{\text{BaMn}} (1) / W_{\text{BaMn}} (2)$	-0,01483	-0,02298
$W_{\text{BaF}} (1) / W_{\text{BaF}} (2)$	0,15738	0,24388
$W_{\text{FeFe}} (1) / W_{\text{VV}} (2)$	0,03576	0,00009
$W_{\text{FeMn}} (1) / W_{\text{VMn}} (2)$	-0,02796	0,00174
$W_{\text{FeF}} (1) / W_{\text{VF}} (2)$	0,29672	-0,01843
$W_{\text{MnMn}} (1) / W_{\text{MnMn}} (2)$	0,00547	0,00847
$W_{\text{MnF}} (1) / W_{\text{MnF}} (2)$	-0,11601	-0,17978
$W_{\text{FF}} (1) / W_{\text{FF}} (2)$	0,61549	0,95378

4.2 Structure des verres BaMn(Fe/V)F₇

La structure des verres fluorés de métaux de transition 3d, BaMn(Fe/V)F₇, a été étudiée par (A. Le Bail 2003) [17]. Cette étude a été assurée par la méthode Rietveld pour les

matériaux désordonnés (RDM) [24], utilisée spécialement pour l'ajustement de données de diffusion [25], et la méthode RMC pour la modélisation des verres en question.

La composition de ces verres été choisie parce qu'elle correspond à l'existence d'un grand nombre des différentes structures cristallines connues, et à la possibilité de faire une substitution isomorphe entre le Fer et le Vanadium dans les matériaux fluorés, ce qui est très intéressant pour une expérience de diffusion neutronique.

Généralement les verres fluorés de métaux de transition 3d possèdent une coordination octaédrique. Les modèles précédents pour les verres $\text{NaPb}(\text{Fe}, \text{V})_2\text{F}_9$ [26] favorisent une organisation tridimensionnelle de chaînes d'octaèdres dérivée de la structure cristalline $\text{NaPbFe}_2\text{F}_9$ [27].

La modélisation RMCA de réseau tétraédrique 3D pour les verres d'oxyde (SiO_4) est assez facile lors de l'utilisation des contraintes de coordination et de distance. Le partage de coin entre tétraèdres pour un réseau tétraédrique rend l'apparition de lacune difficile. Par contre les réseaux octaédriques 3D sont encore plus difficiles à construire, car toutes les formes intermédiaires entre prismes trigonales et octaèdres peuvent apparaître facilement. En outre, si le lien tétraédrique est réalisé par partage de coin, ce n'est pas nécessairement le cas des octaèdres dans les verres $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$.

Des exemples ont montrés le partage de bord dans les composés cristallisés. Comparé aux verres $\text{NaPb}(\text{Fe}, \text{V})_2\text{F}_9$, et pour un réseau d'octaèdres 3D avec partage de coin, les verres en question sont très proche de lui, mais l'atome de baryum semble cependant trop grand pour être insérée dans un camp cubique de huit octaèdres MF_6 reliés par des coins [27].

Les résultats précédents d'EXAFS sur les verres en question favorise une coordination MF_6 [4] ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{V}$). Toutefois, si rien d'autre que les octaèdres FeF_6 et VF_6 sont connus dans les composés de fluorures cristallisés, comment être sûr que les polyèdres MnF_7 ou MnF_8 n'existent pas à l'intérieur du verre, tout comme dans certains composés cristallisés de fluorure. En outre, EXAFS demeuraient floues sur le lien MM (le partage de coin, de bord ou les deux). L'étude structurale effectuée par (A. Le Bail) a essayé d'apporter des réponses.

La Possibilité pour la cristallisation de composés $\text{BaMM}'\text{F}_7$ sont assez grandes. Sept modèles de structure cristalline différentes semblent utiles pour tenter la modélisation des verres $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$.

Ces structures sont respectivement : BaMnFeF_7 (I) [23], BaMnGaF_7 (II) [28], BaZnFeF_7 (III) [29], BaCaGaF_7 (IV) [30], BaCuFeF_7 (V) [31], BaCuInF_7 (VI) [32] et BaNaZrF_7 (VII)

[33]. Certains montrent le partage de bord seulement entre les octaèdres MnF₆, ou entre les octaèdres MnF₆ et des antiprismes carrés distordus MnF₈, etc. . . .

Tous ces modèles ont été examinés avec la méthode RDM en adaptant simultanément les données de diffusion neutronique des verres à base de Fe et de V. Alors que les petites cellules cristallines ont été agrandies afin d'établir 5000 atomes pour effectuer les simulations RMC utilisant des contraintes de distance et de coordination sur les éléments 3d.

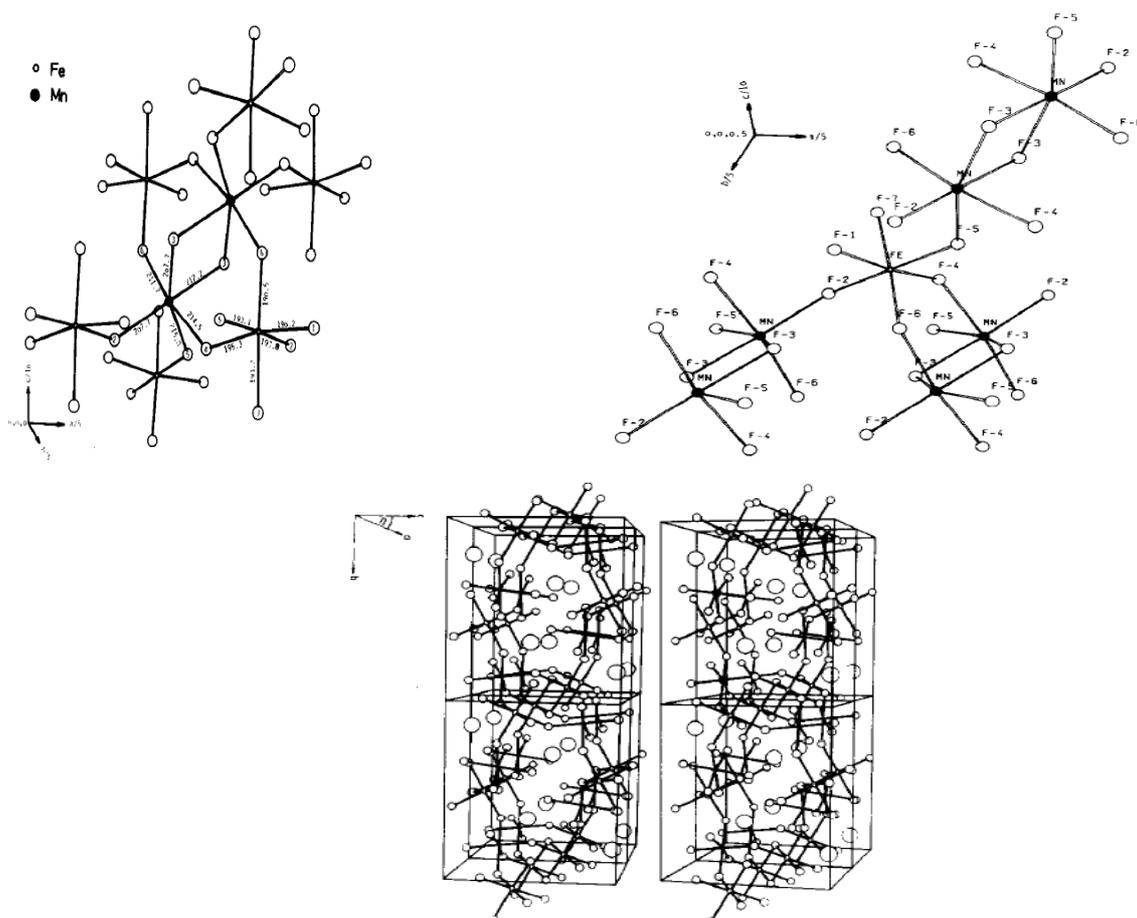


FIGURE 4.1 – (De haut en bas) : (à gauche) Les groupes Mn₂F₁₀ reliés par partage des coins aux six octaèdres FeF₆ dans la structure BaMnFeF₇. (à droite) L'octaèdre FeF₆ relié seulement par 3 groupes Mn₂F₁₀ dans la même structure. (en bas) Vue stéréoscopique de la structure BaMnFeF₇ pour montrer un réseau d'octaèdres.

Pour le type (I) BaMnFeF₇, lors de la synthèse en chauffant les composants appropriés dans des tubes de platine scellé sous atmosphère inerte, la composition cristalline de BaMnFeF₇ appartient à une symétrie monoclinique [23]. Le type (I) consiste en un réseau

octaédrique tridimensionnel avec un partage de bord des groupes Mn₂F₁₀ reliées par des coins aux octaèdres FeF₆ (figure 4.1). Mais le verre étudié avec la composition chimique BaMnFeF₇ ne se cristallise pas dans le type (I).

Pour le type (II) BaMnGaF₇, la structure est en couches avec la moitié des ions Mn²⁺ en coordinence 8, dans des antiprismes carrés distordus. Le Partage de bord entre les polyèdres GaF₆ et MnF₈ se produit, pour former le groupe M₂F₁₂ (M = Mn, Ga) reliés par des coins avec des octaèdres MnF₆ et d'autres groupe M₂F₁₂. Les atomes de Ba s'insèrent dans les interstices.

Après traitement et analyse des sept modèles, les verres BaMnFeF₇ et BaMnVF₇ cristallisent à la fois à 100% dans la structure BaMnGaF₇ [28] de type (II). Ainsi, *pourquoi un verre avec son isotropie tridimensionnelle, préfère se cristalliser dans une structure en couches plutôt que dans un réseau d'octaèdres 3D avec partage de coins ? C'est peu clair.*

En partant des modèles élargies de RDM, plusieurs modèles peuvent être construits par la simulation RMC, et des contraintes de coordinations et de distances interatomique peuvent être appliqués afin de ne pas détruire les polyèdres à base de Mn et (Fe,V) ainsi que leurs associations. Il est difficile d'avoir d'une part 8 coordinences et d'autre part 6 pour le même type d'atome. De sorte que, dans tous les cas, seulement les 6 premiers voisins d'atome de F aient été contraints autour des atomes de manganèse et de Fe/V [17]. Après simulation, la structure cristalline du BaMn(Fe/V)F₇ est illustrée dans la (figure 4.2).

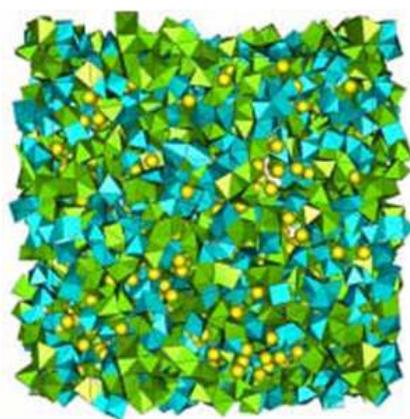


FIGURE 4.2 – La structure cristalline des verres BaMn(Fe/V)F₇ par la simulation RMC. Les polyèdres (Fe, V)F₆ (en bleu), les polyèdres MnF₆ (en vert), atomes de Ba (en jaune) [17].

4.3 Modélisation structurale du $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ par RMC

Le développement des fonctions de distribution de paire $g(r)$ pour toutes les espèces atomique constituant les verres étudiées libèrent plus d'informations, à savoir la compréhension des différentes contributions des paires dans les corrélations totales, les distances de liaison interatomique, le nombre de coordinations . . .

Dans cette partie on reprend la simulation RMC des systèmes fluorés $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$, en se basant sur les données expérimentales ainsi que la structure cristalline décrite précédemment (savoir choisir les contraintes de distance et de coordination). En premier lieu, on s'intéresse aux fonctions de distributions totales $G(r)$ qui peuvent être déduite par la transformé inverse de Fourier de $S(Q)$, ou encore les fonctions de corrélation totales $H(r)$ retenues par $H(r) = G(r) - 1$ [34].

Le code RMC utilisé dans cette simulation délivre directement les fonctions de corrélation totales. Rappelons aussi que seule le facteur de structure totale est mesurable directement par diffusion neutronique [35], cela veut dire qu'on peut faire une comparaison entre les résultats issus de la simulation RMC et celle de l'expérience. A l'issue de la simulation RMC, on passe à l'exposition et à la discussion des fonctions de distributions de paires $g(r)$ pour toutes les espèces atomiques constituant les verres fluorés.

4.3.1 Détails de la simulation

Nous effectuons la simulation RMC des verres de fluorures de métaux de transition 3d avec la formule chimique $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ en utilisant l'ensemble canonique (N, V, T) où le nombre N de particules, le volume V de la boîte de simulation, et la température T sont maintenus constants. La cellule élémentaire de simulation est cubique, de longueur L contenant N atomes auquel correspond une densité atomique totale ρ , à une température $T = 511\text{K}$. Les données de la simulation sont regroupées dans le (tableau 4.3).

La simulation RMC est effectuée dans le but d'aboutir à quelques détails structurales macroscopique, et en comparant le nombre de particule a simulé par les quantités réelles, on trouve un écart suffisamment grand. Donc des conditions aux limites seront principalement utilisées pour répliquer la cellule élémentaire à l'infini simulant ainsi le système macroscopique.

Tableau 4.3 – N_i indique le nombre de chaque type d'atome i ($i = \text{Ba}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{F}$), ρ la densité atomique totale et L la longueur de la boîte de simulation.

N_{Ba}	N_{Fe}	N_{Mn}	N_{F}	N	ρ	L
500	500	500	3500	5000	0,0710	20,647

En se basant sur la structure cristalline décrite précédemment, les positions initiales ont été produites d'abord d'un remplissage aléatoire de la boîte de simulation par les atomes M ($M = \text{Fe/V}, \text{Mn}$), puis l'insertion successive des atomes de Ba, et les atomes de F. A cette étape de remplissage, les positions seront acceptées, si les distances interatomiques minimales prédéfinies (*cut-off*) seront respectées (tableau 4.4).

Tableau 4.4 – r_{Cij} les distances de coupure interatomique (*cut-off*).

Les paires	BaBa	BaFe	BaMn	BaF	FeFe	FeMn	FeF	MnMn	MnF	FF
$r_{Cij}(\text{Å})$	3,50	3,00	3,00	2,00	2,70	2,70	0,50	2,65	1,20	0,40

Le programme de simulation RMC est d'abord exécuté sans utiliser les données expérimentales. On part de la configuration initiale avec les contraintes de coordinations appliquées au niveau des polyèdres MnF_6 et $(\text{Fe/V})\text{F}_6$.

Ces contraintes ont été choisies de sorte qu'on peut maintenir la stabilité de la structure des verres en question et de ne pas détruire les polyèdres MnF_6 et $(\text{Fe/V})\text{F}_6$ ainsi que leurs unions.

- ▷ La première concerne l'interaction (Fe/V)-F sur l'intervalle de $[0-2, 20\text{Å}]$: 6 coordinations avec une erreur systématique choisie ($\varphi = 0.25\%$)
- ▷ La deuxième propre à l'interaction Mn-F sur l'intervalle de $[0-2, 40\text{Å}]$: 6 coordinations, avec la même erreur.

Pour s'assurer que le système est bien désordonné les courbes calculées correspondant à la configuration initiale sont observées. Pour un temps de simulation suffisamment long, la structure ordonnée de la configuration initiale disparaît. Les données expérimentales introduites dans le programme RMC, sont représentées par les fonctions de distributions radiales

totales $G(r)$, elles sont introduites avec une même déviation standard ($\varphi = 0.25\%$). On se basant sur les données du (tableau 4.2), et l'équation 1.19 nous pouvons déterminer les deux fonctions $G(r)$ pour les deux types de verre. Les courbes observées sont celles des fonctions de corrélation totales $H(r)$. Le paramètre χ^2 correspondant, qui exprime la différence entre les courbes de simulation et celles de l'expérience acquiert aux premières étapes une décroissance rapide puis continue toujours à diminuer. Puis pendant les courses de simulation RMC, les distances d'approches les plus étroites seront appliquées aussi et en calculant le taux d'acceptation correspondant pour contrôler la progression des itérations.

Quand χ^2 atteint sa valeur minimale la convergence est atteinte. Au fur et à mesure du processus de convergence, les courbes calculées sont comparées à celle de l'expérience jusqu'à l'amélioration du niveau de concordance. À la convergence le taux d'acceptation est relativement bas, ceci est dû aux nombreuses contraintes imposées.

4.3.2 Résultats et discussions

Les fonctions de corrélation totales $H(r)$

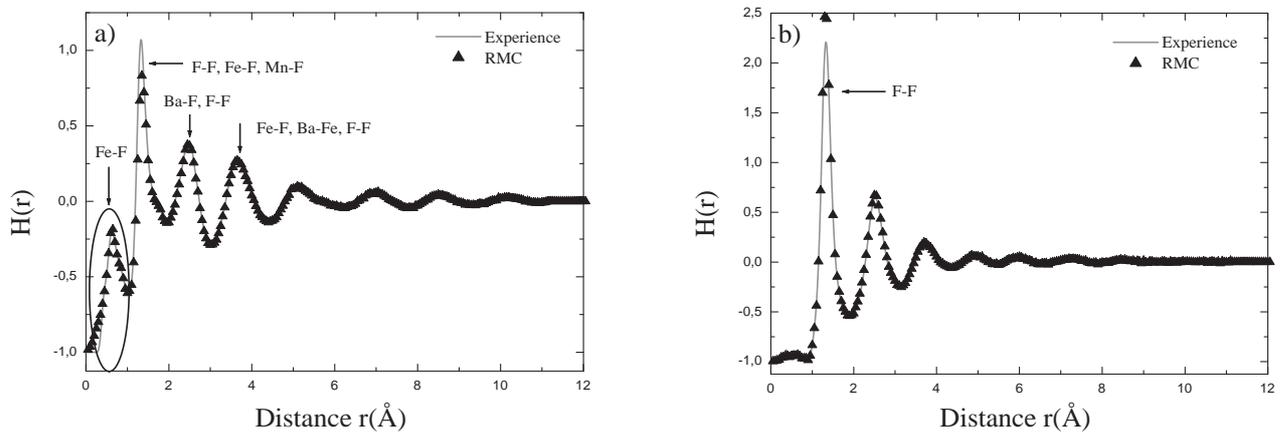


FIGURE 4.3 – Comparaison des résultats expérimentaux à celles de la simulation RMC, des fonctions de corrélations totales $H(r)$: (a) BaMnFeF₇ et (b) BaMnVF₇

Le code RMC dans notre cas délivre directement les fonctions de corrélations totales $H(r)$. Pour la simulation RMC, la détermination des facteurs de structures et les fonctions

de corrélations s'effectue après le calcul des fonctions de distributions de paires $g(r)$. la présente étude est basée sur les deux fonctions de corrélations totales prises de la diffusion neutronique.

Les figures 4.3 (a) et (b), exposent la comparaison des résultats expérimentaux à la simulation RMC des fonctions de corrélations totales $H(r)$ des deux structures : (a) BaMnFeF₇ et (b) BaMnVF₇.

L'accord entre la simulation et l'expérience pour les deux cas est bien remarquable, nous pouvons déduire que la méthode RMC a reproduit l'expérience convenablement, ce qui montre l'importance de cette méthode. De point de vue structural, on constate aussi que la simulation RMC a préservé la stabilité des deux systèmes, tout en gardant la cohésion des différents polyèdres (MF₆, M=Fe, Mn, V) constituant les verres fluorés.

Les différences au niveau de $H(r)$ entre les deux structures résident dans l'apparition d'une fluctuation dans l'intervalle $[0, 1]$ Å, et dans la réduction de 50% de l'intensité du premier pic par rapport à BaMnVF₇, ainsi que le nombre en excès des pics dans la structure BaMnFeF₇.

Ce n'est que la substitution isomorphe (Fer/ Vanadium) qui l'on est cause. En analysant les résultats de la diffusion neutronique mentionnés dans le (tableau 4.2) ainsi que la (figure 4.3), nous pouvons déduire que les interactions (V-V, V-F, Ba-V, Mn-V) sont négligeables dans la structure BaMnVF₇ (figure 4.3 (b)), ceci est dû aux faibles coefficients de pondération (W_{VX} , X= V, Ba, Mn, F), qui résulte en premier lieu au faible longueur de diffusion du Vanadium (tableau 4.1). Ce qui rend possible la détermination expérimentale de la fonction de corrélation de paire F-F qui est prédominante, avec un facteur de pondération W_{FF} proche de 1.

Il est vraiment difficile de distinguer entre les différentes corrélations de paires qui construisent la corrélation totale, et ceci spécialement dans le système BaMnFeF₇, car quatre (4) différentes interactions (XFe : X= Fe, Ba, Mn, F) sont ajoutées d'avantage par rapport à la structure BaMnVF₇. Sauf et lors de la substitution isomorphe on peut trancher que le premier pic correspondant est propre à l'interaction F-F (figure 4.3 (b)), due au coefficient de pondération élevé du fluor, qui résulte de sa forte concentration par rapport aux autres constituant du verre et aussi à sa longueur de diffusion remarquable. Tandis que pour la composition BaMnFeF₇, on peut se référer aux fonctions de distributions de paire individuellement $g(r)$; que la simulation RMC les compte parmi ses avantages; pour obtenir plus d'informations et d'illustrer les différentes contributions au niveau de la fonction $H(r)$.

Les fonctions de distribution de paires $g_{XF}(r)$

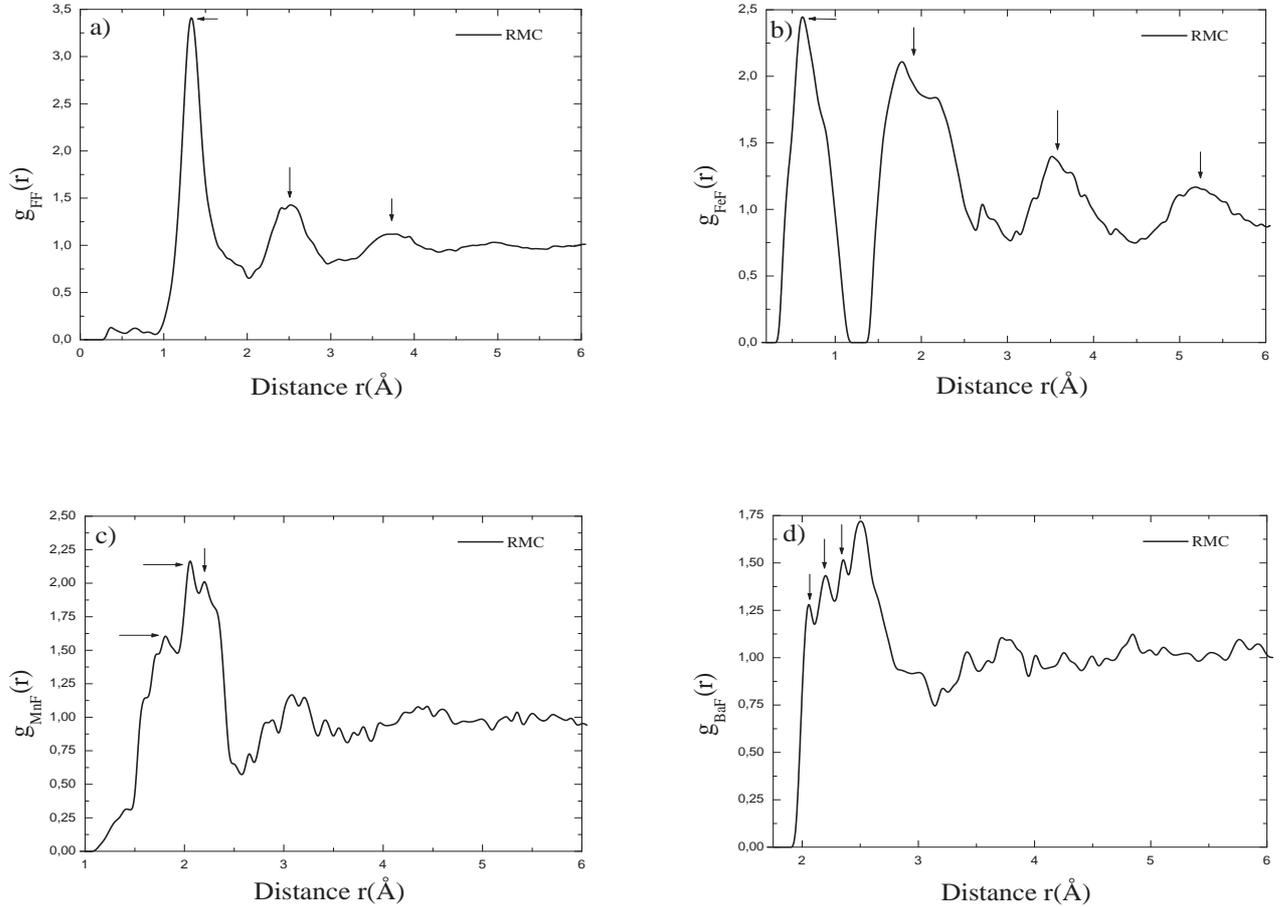


FIGURE 4.4 – Les fonctions de distributions de paires par la simulation RMC : $g_{FF}(r)$ (a), $g_{FeF}(r)$ (b), $g_{MnF}(r)$ (c) et $g_{BaF}(r)$ (d).

Pour notre système composé de quatre éléments (Ba, Fe, Mn, F), dix fonctions de distributions de paire $g(r)$ peuvent être extraites par la simulation RMC. On note aussi que les distributions incluant le vanadium sont aussi négligeables, et la substitution isomorphe (un effet d'écran sur le Fer par le Vanadium) ce n'est qu'une technique pour une meilleure compréhension du système BaMnFeF₇ dans notre cas.

On commence par les interactions (anion-anion et anion-cation), d'où la représentation des fonctions de distributions $g_{XF}(r)$, avec ($X = F, Fe, Mn, Ba$) figures 4.4 (a), (b), (c) et (d) respectivement.

Nous pouvons en premier lieu confirmer les deux contraintes de coordination exigées au niveau des interactions FeF et MnF en calculant le nombre des premiers proches voisins pour les interactions en question. En s'appuyant sur l'équation 1.8 décrite dans le chapitre 1, nous pouvons calculer \bar{n}_{coord} (le nombres de coordinations) : Pour l'interaction FeF, on trouve $\bar{n}_{coord} = 5.83$ et $\bar{n}_{coord} = 5.96$ pour l'interaction MnF et ceux avec une erreur de ± 0.0253 . On peut aussi estimer le \bar{n}_{coord} par le rapport (R_{anion}/R_{cation}), pour le MnF : $R_{anion}/R_{cation} = 1,46$ et pour le FeF : $R_{anion}/R_{cation} = 1,98$, ces deux valeurs sont incluent dans l'intervalle [1.37, 2.42] (6 coordinations suivant la figure 1.5). On affirme ainsi les résultats des fonctions de corrélations totales confrontées à l'expérience, ainsi que l'existence des polyèdres MnF₆ et FeF₆, d'où la stabilité de la structure simulé par RMC.

La différence entre les formateurs (FeF) et les modificateurs (BaF) apparait nettement. Les premiers pics autour des formateurs sont étroits et bien définis figure 4.4(b), ce qui est significatif d'un environnement local bien ordonné. En revanche, pour les modificateurs, on remarque seulement l'apparition du premier pic qui est plus étalé spatialement et d'une intensité plus faible figure 4.4 (d), ce qui est significatif d'une distribution plus large des structures locales.

Tandis que la distribution $g_{MnF}(r)$ figure 4.4 (c), a une caractéristique intermédiaire entre formateurs et modificateurs, de sorte qu'on peut parler de la deuxième coordinnence quoi qu'elle n'est pas vraiment claire, contrairement aux modificateurs (BaF). De point de vu ordre, on peut classer les distributions dans l'ordre suivant : $g_{FeF}(r)$, $g_{MnF}(r)$ et $g_{BaF}(r)$. Donc le MnF peut jouer à la fois le rôle des formateurs et des modificateurs d'où le nom d'élément intermédiaire.

Un premier pic intense et significatif dans l'intervalle 0 et 1 Å pour la fonction de distribution $g_{FeF}(r)$ figure 4.4(b), figure dans la fonction de corrélation totale figure 4.3(a) dans le même intervalle par un pic non significatif. Ceci peut être expliqué par la domination du fluor sur l'interaction (Fe-F) à courte distance, qui revient à sa forte concentration. De là on demande à ce qui se produirait si dix (10) facteurs de structure partiel ou fonctions de distributions de paire, avaient été expérimentalement disponibles, sûrement une bonne interprétation sur ce point serait faite.

Quand à l'interaction (anion-anion) figure 4.4 (a), trois (3) premiers pics pour les premiers, deuxièmes et troisièmes proches voisins apparus clairement jusqu'au 4 Å, ceci explique l'ordre à courte et moyen distance qui provient d'une distribution homogène et aperiodique des anions F⁻ pour les verres de fluorures.

À propos des distances interatomiques, qui correspondent probablement au maximum du premier pic, on note : 1.33, 1.78, 2.20, et 2.50 Å respectivement aux interactions successives (F-F, Fe-F, Mn-F, et Ba-F).

Les fonctions de distribution de paire $g_{XY}(r)$

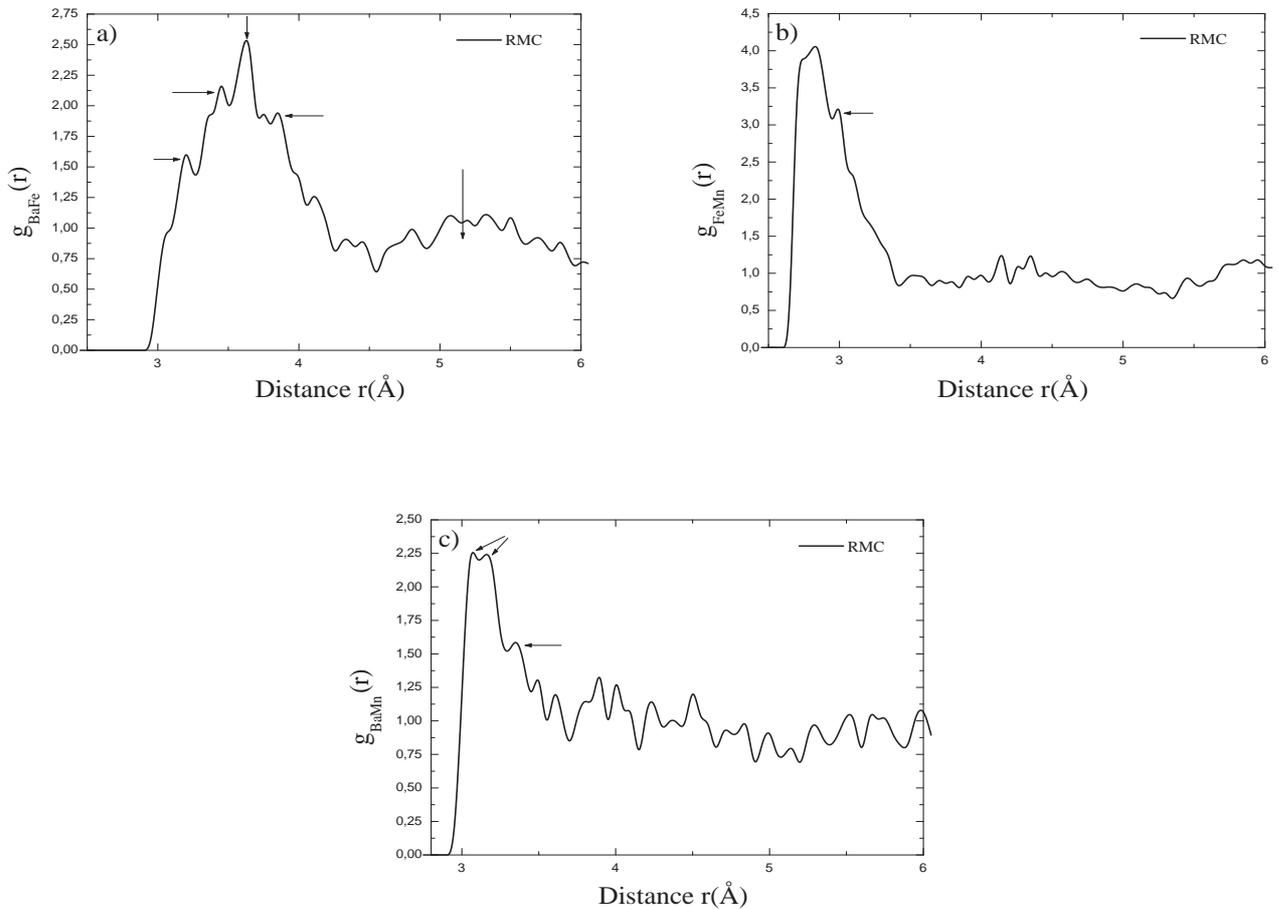


FIGURE 4.5 – Les fonctions de distributions de paires par la simulation RMC : $g_{\text{BaFe}}(r)$ (a), $g_{\text{FeMn}}(r)$ (b) et $g_{\text{BaMn}}(r)$ (c).

Les fonctions de distributions $g_{XY}(r)$ sont représentées, avec ($X = \text{Fe}, \text{Ba}, \text{Mn}$) et ($Y = \text{Fe}, \text{Ba}, \text{Mn}$). Concernant les interactions (cation-cation) à l'exception des interactions similaires figures 4.5(a), (b) et (c), on constate que seulement les premiers pics qui caractérisent les premiers proches voisins commencent leurs apparitions aux distances

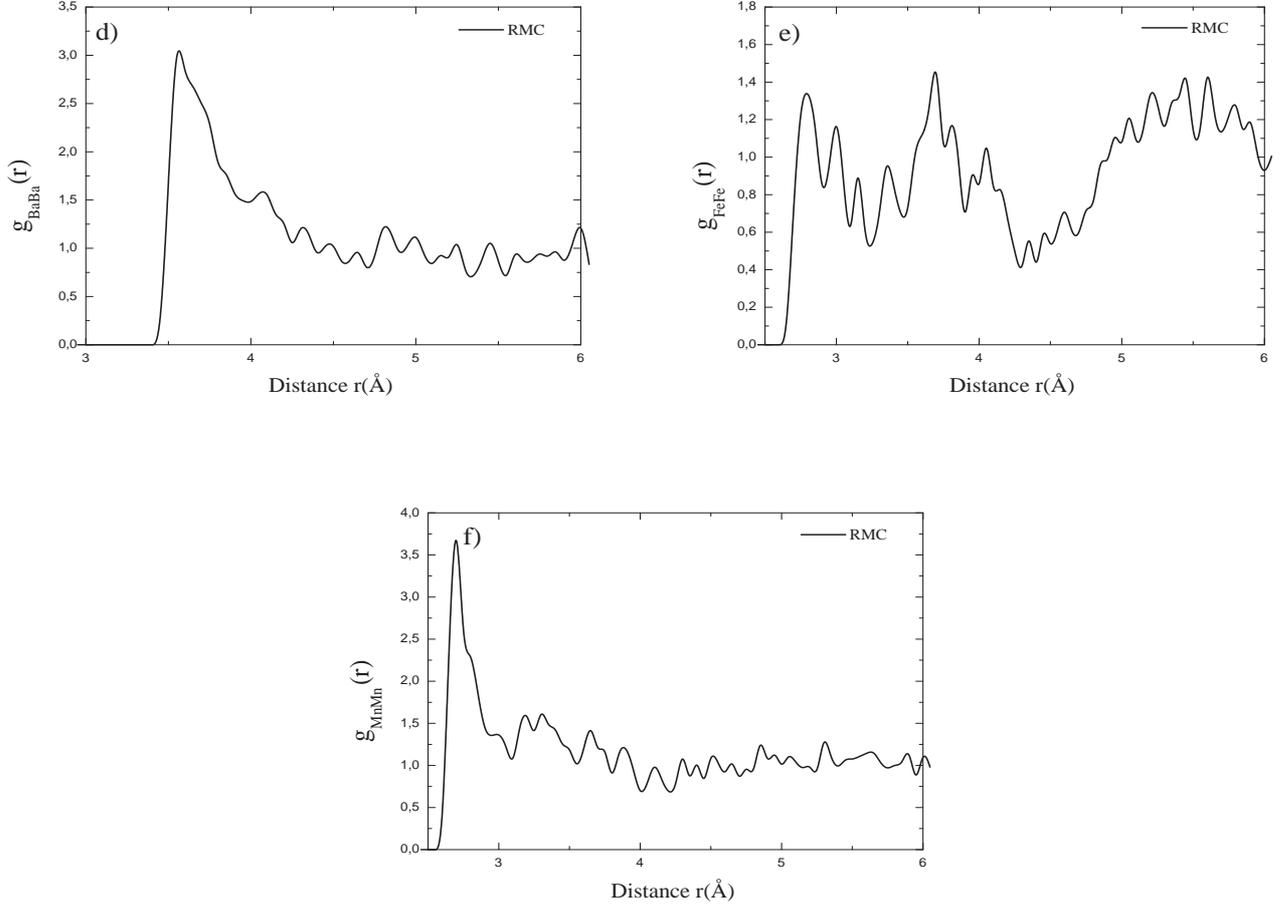


FIGURE 4.6 – Les fonctions de distributions de paires par la simulation RMC : $g_{\text{BaBa}}(r)$ (d), $g_{\text{FeFe}}(r)$ (e) et $g_{\text{MnMn}}(r)$ (f).

légèrement grandes par rapport aux interactions (anion-cation), qui sont dues aux contraintes géométriques appliquées. Contrairement aux secondes coordinences qui n'ont pas eues lieu, sauf pour la distribution g_{BaFe} figure 4.5(a). Ceci explique davantage le désordre au-delà des moyennes distances pour les amorphes fluorés.

On note aussi l'apparition de plus de pics artificielles, qui sont dus aux erreurs systématiques et/ou lors de la transformer inverse de Fourier de $S(Q)$ vers $G(r)$, surtout au niveau des fonctions de distributions, $g_{\text{BaFe}}(r)$ figure 4.5(a) et $g_{\text{BaMn}}(r)$ figure 4.5(c), et aussi à l'échelle des distributions $g_{\text{MnF}}(r)$ et $g_{\text{BaF}}(r)$ spécialement dans la première coordinence. Les mêmes remarques peuvent être déduites aux niveaux des interactions cationiques simi-

lares figures 4.6(d), (e) et (f), seulement que l'interaction (Fe-Fe) est moins claire de sorte que même la première coordinnence est mal apparue accompagnée aussi d'artefacts. Le désordre est clairement visible dans pratiquement la majorité des interactions cationiques à des distances au-delà de 3.5 Å, contrairement aux interactions anioniques (F-F) et anion-cation (Fe-F).

À l'image des fonctions de distributions de paire, on peut distinguer les principales contributions des corrélations de paire au niveau de la corrélation totale. Ces contributions sont mentionnées dans la figure 4.3 (a), qui sont largement dominées par la corrélation (F-F). On peut remarquer aussi que pratiquement toutes les distances d'approche les plus étroites ont été respectées.

4.4 Modélisation structurale du BaMn(Fe/V)F_7 par HRMC

Les modèles de la simulation RMC n'ayant aucune uniformité thermodynamique en l'absence d'un modèle de potentiel d'interaction [36] ou encore d'autres propriétés thermodynamiques (enthalpie, entropie...). En plus les résultats obtenus par la simulation RMC dévoilent des fonctions de distributions $g(r)$ accompagnées d'importants pics artificielles n'ayant aucune signification structurale. Ceci présente les inconvénients de la méthode RMC

A cet optique, et pour remédier ces problèmes, on simule notre système en gardant les mêmes paramètres utilisés pour la simulation RMC sauf qu'on va soumettre le système étudié à une contrainte supplémentaire autre que les contraintes utilisées (contraintes de coordinations et de distances) qui sont de nature des contraintes géométrique.

La contrainte ajoutée dans ce cas est de nature énergétique, elle constitue le champ de force du système défini par un modèle de potentiel combiné U_{ij} .

On fait alors appelle à la simulation Reverse Monte Carlo Hybride (HRMC), c'est - à - dire hybridé le code RMC par un petit programme (Fortran) qui tient en compte des différentes interactions au sein du verre. Cette méthode a fait objet de nombreuses études effectuées par notre groupe de recherche [34, 37, 38] (annexe B, C et D). Le but de la HRMC reste toujours la préservation de la structure du système en reproduisant les résultats expérimentaux, et voire s'il ya lieu à des corrections au niveau des fonctions de distributions de paires $g(r)$ et ceux pour tous les constituants du verre étudié.

4.4.1 Choix du potentiel d'interactions

Suivant sa composition chimique, le verre étudié est un composé ionique. La sélection de la contrainte énergétique qu'on veut l'appliquée nous permet de négliger les interactions liées décrites par les liaisons covalentes comme pour les verres d'oxydes. À partir de la forme générale du champ de force exposée dans le chapitre 2, on se limite seulement aux interactions non liées exprimées par les interactions électrostatiques selon le potentiel Coulombien décrit par l'équation 2.13, et par les interactions de type Van der Waals selon le potentiel de Lennard-Jones données par l'équation 2.14.

Une combinaison entre les deux types de potentiel, nous permet la construction du modèle de potentiel qu'on veut l'appliquer au système étudié. Le modèle de potentiel combiné prend la forme suivante :

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

Ces deux types d'interactions sont considérées comme des interactions à faible énergie, dont on a une grande probabilité d'éviter la perturbation du système. Ces potentiels sont récemment utilisés pour la modélisation des différents types de matériaux dont les verres font partie [34, 37].

4.4.2 Étude de la validité du potentiel choisi dans les verres de fluorures

En partant toujours de l'idée à préserver la stabilité du système, on aurait pu introduire le potentiel sélectionné au niveau des interactions Fe-F et Mn-F seulement, les polyèdres définissant la structure. Mais cela peut jouer sur les volumes d'interstices entre polyèdres (les sites occupés par le Baryum), donc on a généralisé l'application de la contrainte pour tous les couples atomiques. L'idée semble utile mais pose un problème au niveau de la détermination des paramètres du potentiel combiné.

Détermination des paramètres du potentiel

L'idée d'appliquer le potentiel choisi à tous les espèces atomiques, rend le calcul indispensable de dix paramètres définissant le potentiel de Lennard-Jones. Tandis que pour le potentiel de Coulomb le problème ne se pose pas. Pour les interactions similaires de type Van der Waals (Ba-Ba, Fe-Fe, Mn-Mn, F-F), les expressions de ϵ et σ sont données dans

le tableau 4.5. Concernant le reste des interactions nous tenterons d'utiliser les règles de Lorentz-Berthelot [39] décrites par les relations suivantes :

$$\sigma_{AB} = \frac{(\sigma_{AA} + \sigma_{BB})}{2} \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \cdot \varepsilon_{BB}} \quad (4.3)$$

Tableau 4.5 – Les paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour les interactions similaires.

Interactions similaires	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ [K]	σ [Å]
Ba – Ba	226, 30	3, 820 [40]
Fe – Fe	6026, 70	2, 319 [41]
Mn – Mn	5907, 90	2, 328 [41]
F – F	52, 80	2, 830 [42]

La simulation HRMC est lancée avec les mêmes paramètres utilisés dans la simulation RMC, sauf que l'hybridation de cette dernière avec une contrainte énergétique décrite par un modèle de potentiel combiné entre le potentiel Coulombien et le potentiel de Lennard-Jones, modifie le critère de la probabilité d'acceptation. Le terme énergétique U avec son poids d'introduction ω , seront des paramètres déterminant de la différence χ^2 (chapitre 3, équation 3.10). La nouvelle probabilité d'acceptation, propre à la méthode HRMC est illustrée dans le (chapitre 3, équation 3.11).

L'étude de la validité du potentiel sélectionné peut se limiter à la comparaison des résultats expérimentaux avec celles de la simulation HRMC des fonctions de corrélations totales seulement.

4.4.3 Résultats et discussions

Les fonctions de corrélation totales $H(r)$

La comparaison avec des données expérimentales est d'importance primaire pour valider les résultats des méthodes de simulation qui emploient des modèles de potentiels d'interaction [43]. A cet effet, les figures 4.7 (a) et (b), fournissent les fonctions de corrélations pour

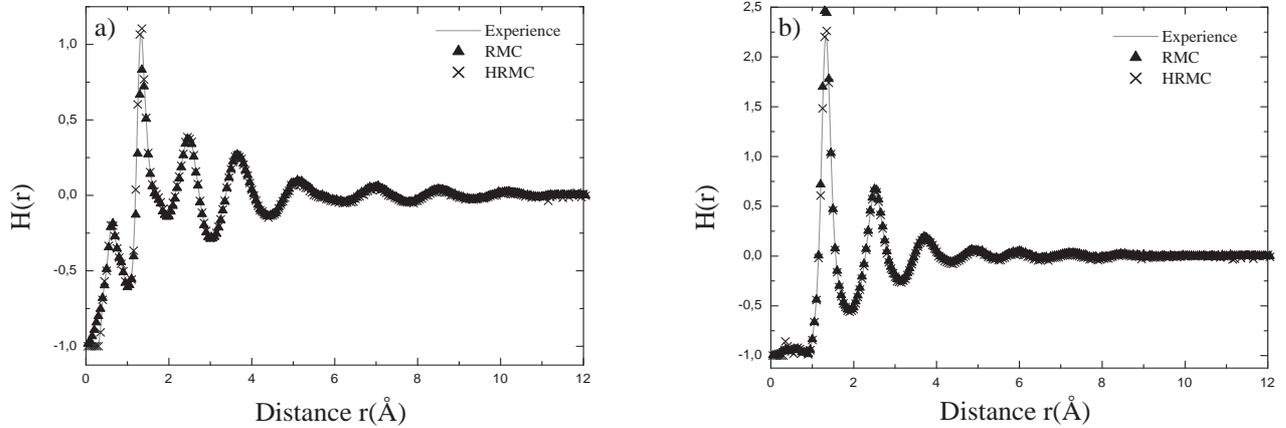


FIGURE 4.7 – Comparaison des résultats expérimentaux à celles des simulations RMC et HRMC, des fonctions de corrélations totales $H(r)$: (a) BaMnFeF₇ et (b) BaMnVF₇

les deux structures, et ceci par les simulations RMC et HRMC comparées aux résultats expérimentaux.

Quoi que les résultats obtenus par les deux méthodes de simulations sont en très bon accord avec l'expérience, on peut privilégier de quelques pourcents la méthode HRMC. À l'issue de la comparaison des résultats acquises, on peut dire que les verres de fluorures ont préservé leurs stabilités après l'incorporation du potentiel d'interaction. On peut dire aussi qu'il n'y a aucun conflit entre la méthode utilisée (HRMC) et la contrainte appliquée (U_{ij}), en fait, nous pouvons déduire que le potentiel sélectionné est valide. Pour améliorer le point culminant de cette validité, les courbes des fonctions de distributions radiales $g(r)$ vont être étalées et discutées aussi [34, 37, 38, 44, 45].

Les fonctions de distribution de paires $g_{XF}(r)$

On a pu commencer par les fluorures. Les (figure 4.8 (a), (b), (c) et (d)) fournies les fonctions $g(r)$ pour les différentes espèces atomiques en interaction avec le fluor, à savoir $g_{FF}(r)$ figure (a), $g_{FeF}(r)$ figure (b), $g_{MnF}(r)$ figure (c) et $g_{BaF}(r)$ figure (d) par les simulations RMC et HRMC.

L'ajustement des résultats de la simulation RMC obtenus ainsi est influencé par la valeur du paramètre ω (poids du potentiel appliqué). Nous l'estimons de sorte qu'il rapporte

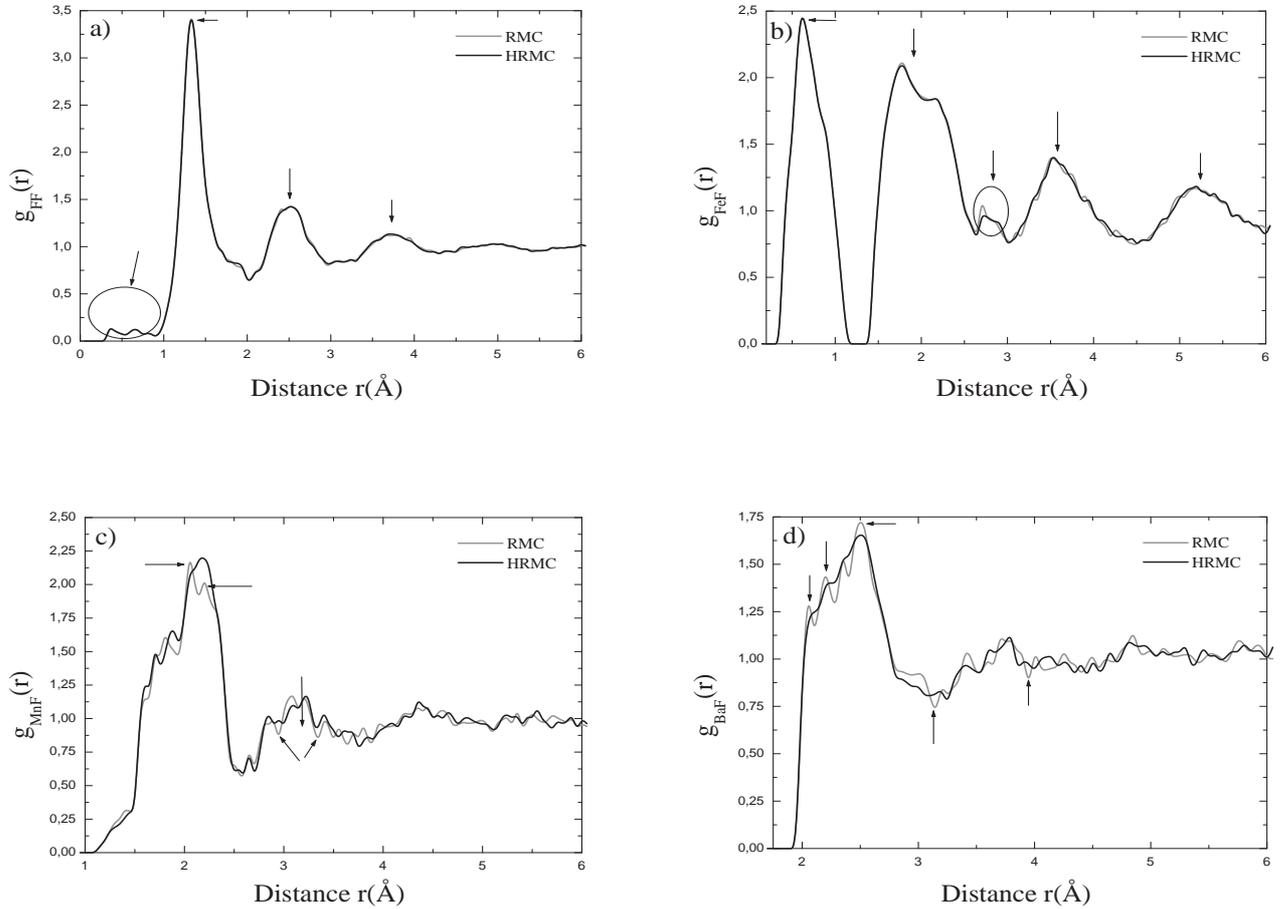


FIGURE 4.8 – Les fonctions de distributions de paires par les simulations RMC et HRMC : $g_{FF}(r)$ (a), $g_{FeF}(r)$ (b), $g_{MnF}(r)$ (c) et $g_{BaF}(r)$ (d).

les structures qui sont physiquement réalistes, autrement dit une élimination minimale qui touche les structures qui n'ont pas de sens physique. Plusieurs valeurs de ω ont été affectées dans une plage de $[0, 1]$, et finalement la valeur convenable c'était $\omega = 20\%$.

Les résultats obtenus dévoilent un meilleur accord entre la méthode utilisée (HRMC) et le potentiel appliqué, ceci apparaît clairement au niveau de $g_{FF}(r)$ et $g_{FeF}(r)$ à l'égard d'une reproduction avec succès des trois premières coordinences. Les petites fluctuations qui ont lieu de 0.3 à 0.8 Å pour l'interaction (anion-anion), reproduites ainsi par les deux méthodes sont dues à la forte concentration des atomes de Fluor. Quand à l'interaction (Fe-F) une correction a été apportée par l'élimination d'un pic artificiel à la distance 2.71Å.

Un ajustement remarquable au niveau de $g_{\text{MnF}}(r)$ et $g_{\text{BaF}}(r)$ qui concerne spécialement la première coordinence, une élimination de pas mal de structures non physique qui permet une allure plus correcte du premier pic. Ceci peut jouer sur la distance interatomique, donc on peut même signaler une correction de la distance interatomique notamment pour l'interaction (Mn-F). Des corrections ont été indiquées pour les distances au-delà de 3 Å pour les distributions $g_{\text{MnF}}(r)$ et $g_{\text{BaF}}(r)$ qui permettent aussi de mieux localiser les deuxièmes proches voisins figure 4.8 (c).

Les fonctions de distribution de paires $g_{\text{XY}}(r)$

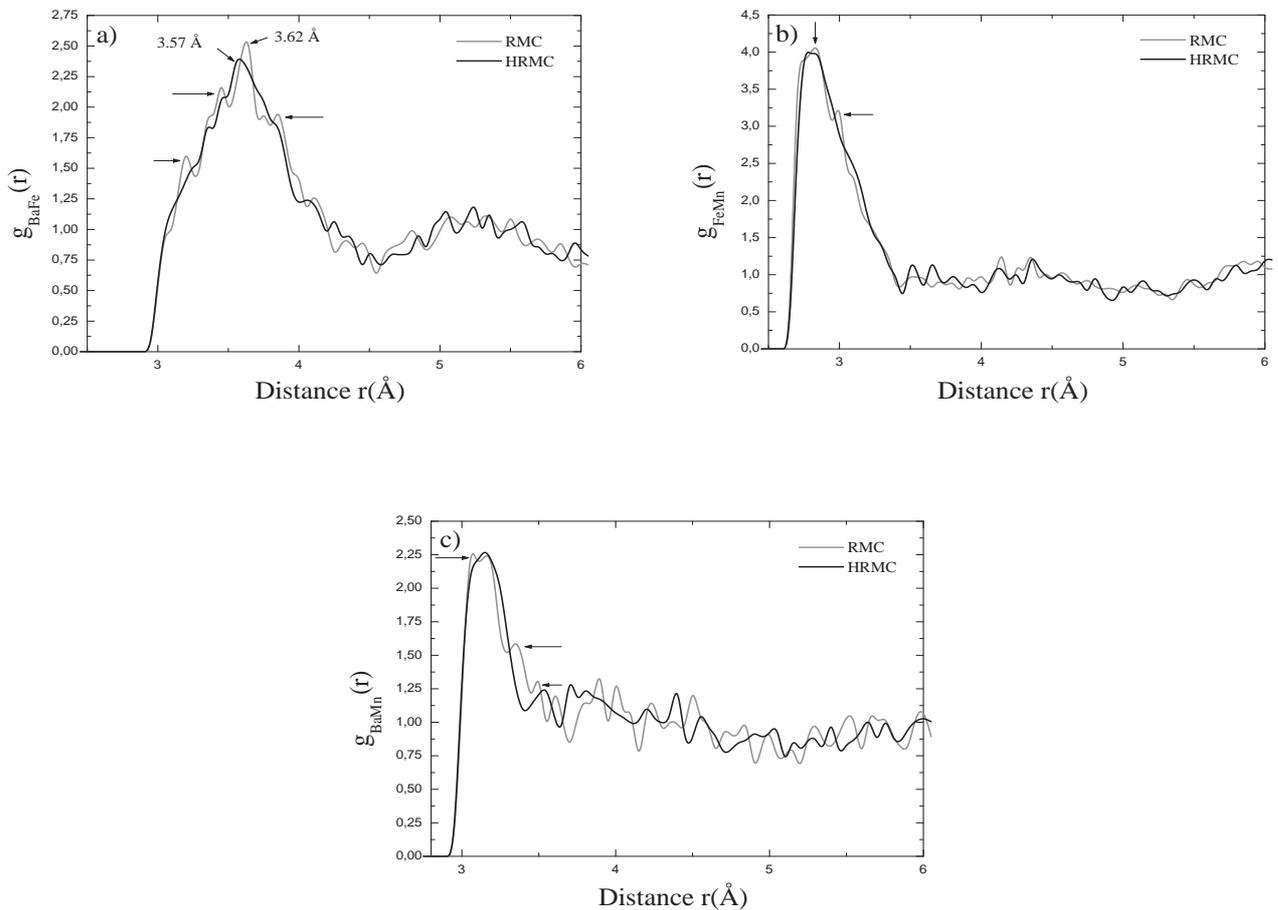


FIGURE 4.9 – Les fonctions de distributions de paires par les simulation RMC et HRMC : $g_{\text{BaFe}}(r)$ (a), $g_{\text{FeMn}}(r)$ (b) et $g_{\text{BaMn}}(r)$ (c).

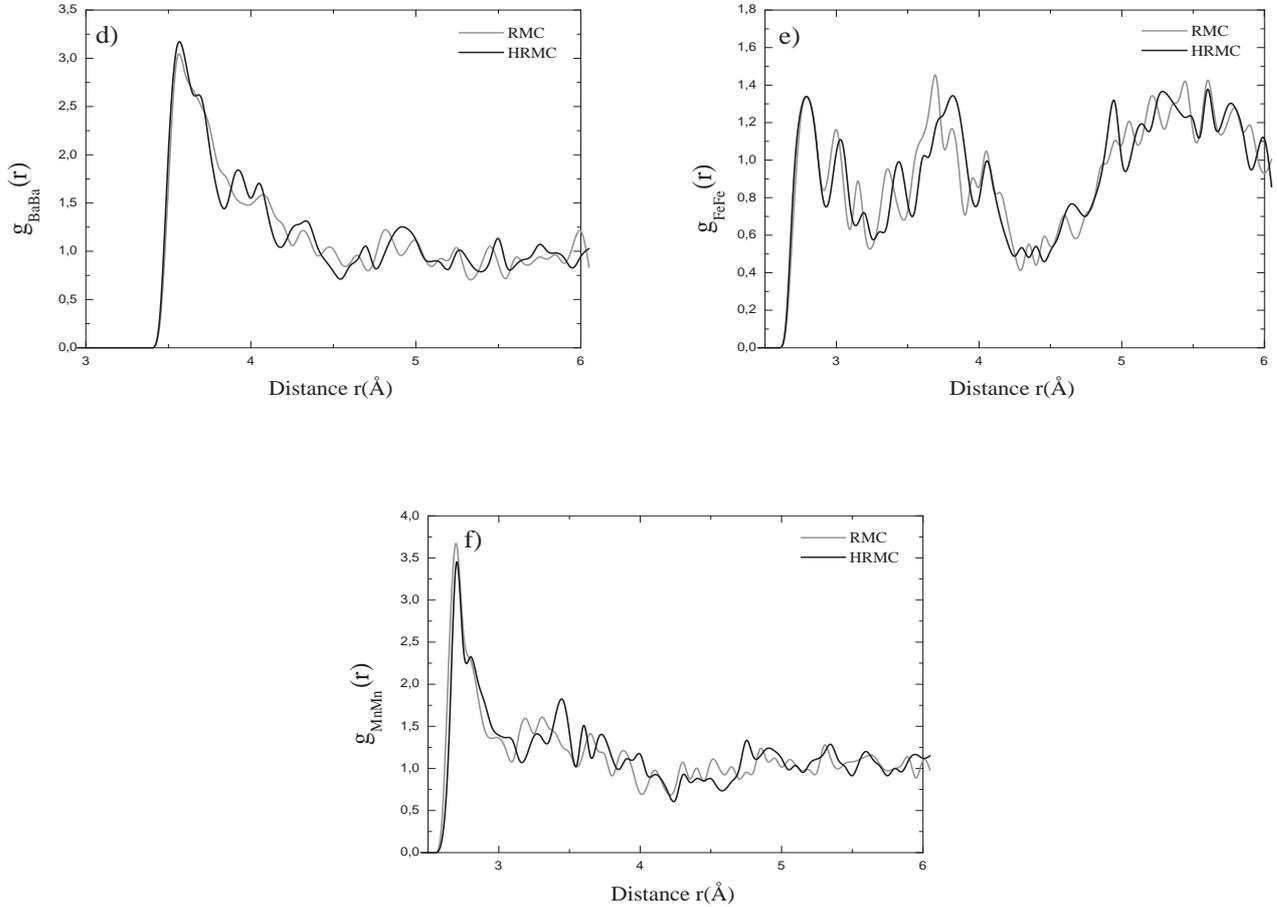


FIGURE 4.10 – Les fonctions de distributions de paires par les simulations RMC et HRMC : $g_{\text{BaBa}}(r)$ (d), $g_{\text{FeFe}}(r)$ (e) et $g_{\text{MnMn}}(r)$ (f).

Les fonctions de distribution radiale pour les interactions cationique sont illustrées, $g_{\text{BaFe}}(r)$, $g_{\text{FeMn}}(r)$, $g_{\text{BaMn}}(r)$ respectivement dans les figures 4.9 (a), (b) et (c). Un très bon ajustement est rapporté au niveau de la première coordinnence pour les trois distributions, qui a pu agir sur la distance interatomique qui s'est réduite de 3.62 à 3.57 Å pour la distribution $g_{\text{BaFe}}(r)$. Cette correction peut être utile que si l'on a simulé notre système par une des méthodes conventionnelles afin de donner une information sur le champ de force appliqué dans ces méthodes, et de permettre un développement plus correcte du potentiel appliqué.

Pour les interactions similaire (cation-cation), figures 4.10 (d), (e) et (f), on remarque que les distributions radiales ont été reproduites par la simulation HRMC surtout à courte

et moyenne distance, les corrections rapportées ne sont pas vraiment significatives, sauf pour la distribution g_{MnMn} où on remarque une réduction du premier pic localisée à 2.70 Å.

4.5 Conclusion

À l'optique de tous les résultats étalés (les fonctions $g(r)$) par les deux méthodes de simulation RMC et HRMC, nous pouvons conclure que l'aspect vitreux dans les systèmes fluorés résulte de la répartition homogène et aperiodique des anions F^- , constituant un ensemble globalement assez compact. La cohésion de cet ensemble qui tend naturellement à éclater du fait de la répulsion électrostatique est assurée par l'insertion de cations en son sein, ainsi que l'obtention d'une phase vitreuse étant subordonnée à l'absence d'ordre entre les cations.

La validité du potentiel appliqué par HRMC à l'échelle de la reproduction des données expérimentales liées aux fonctions de corrélation totales $H(r)$, ainsi que la reproduction et les corrections produisent aux niveaux des fonctions de distributions radiales $g(r)$ est clairement visible. Cette validité nous a permis de faire une modélisation ainsi une étude structurale des verres fluorés en question.

On peut tirer aussi que le potentiel choisi peut être également utile pour effectuer des études structurales destinées aux matériaux similaires à notre, et il n'existe pas mal.

A savoir que la construction d'un modèle de potentiel pour les méthodes classiques présente une difficulté majeure, on peut conclure aussi que ce potentiel peut être profitable dans ces méthodes. Et que la méthode HRMC forme un véritable test pour les potentiels interatomiques afin de les appliquer aux méthodes classiques à l'image de la Dynamique Moléculaire et la simulation Monte Carlo.

Bibliographie

- [1] P. H. Gaskell. *J. Non-Cryst. Solids*, 222 1 (1997).
- [2] P. H. Gaskell. *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295 146 (2001).
- [3] L. Cormier. *J. Phys IV France* 111, (2003).
- [4] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape. *Mater. Sci. Forum*, 6 441-448 (1985).
- [5] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape. *J. Solid State Chem.*, 52 32-44 (1984).
- [6] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape. *J. Solid State Chem.*, 48 168-175 (1983).

- [7] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape. *J. Non-Cryst. Solids.*, 74 205-212 (1985).
- [8] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape. *J. Non-Cryst. Solids.*, 74 213-221 (1985).
- [9] B. Boulard, C. Jacoboni, M. Rousseau. *J. Solid State Chem.*, 80 17-31 (1989).
- [10] B. Boulard, C. Jacoboni, M. Rousseau. *Mater. Sci. Forum.*, 67-68 405-412 (1991).
- [11] C. Legein, J.-Y. Buzaré, C. Jacoboni. *J. Non-Cryst. Solids.*, 161 112-117 (1993).
- [12] C. Legein, J.-Y. Buzaré, C. Jacoboni. *J. Non-Cryst. Solids.*, 184 160-165 (1995).
- [13] C. Legein, J.-Y. Buzaré, J. Emery, C. Jacoboni. *J. Phys. Condens. Matter.*, 7 3853-3862 (1995).
- [14] C. Legein, J.-Y. Buzaré, B. Boulard, C. Jacoboni. *J. Phys. Condens. Matter.*, 7 4829-4846 (1995).
- [15] C. Legein, J.-Y. Buzaré, G. Silly, C. Jacoboni. *J. Phys. Condens. Matter.*, 8 4339-4350 (1996).
- [16] A. Le Bail, C. Jacoboni, R. de Pape. *J. Phys. Colloque C8.*, 46 163-168 (1985).
- [17] A. Le Bail, *Proceedings of Conference on Non-Crystalline Inorganic Materials* - April 8-12, Bonn, Germany (2003).
- [18] M. Poulain, J. Lucas. *Mater. Res. Bull.*, 10 4 243-246 (1975).
- [19] J. P. Miranday, C. Jacoboni et R. de Pape. *Rev. Chim. Miner.*, 16 277-282 (1979).
- [20] J. P. Miranday, C. Jacoboni, R. de Pape. *J. Non-Cryst. Solids.*, 43 393-401 (1981).
- [21] C. Jacoboni, A. Le Bail, et R. DE Pape. *Glass Technol.*, 24 3 ,164-167(1983).
- [22] R. Orgaz, H. Rawson. *J of Non-Cryst. Solids.*, 82 378 (1986)
- [23] H. Holler, D. Babel, M. Samouel, A. de Kozak. *J. Solid State Chem.*, 39 345-350 (1981).
- [24] H. M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.*, 2 65-71 1969.
- [25] A. Le Bail. *Chemistry Preprint Server* : <http://preprint.chemweb.com/inorgchem/0008001>.
- [26] A. Le Bail. *J. Non-Cryst. Solids.*, 271 249-259 2000.
- [27] A. Le Bail. *J. Solid State Chem.*, 83 267-271 1989.
- [28] H. Holler, D. Babel, M. Samouel and A. de Kozak. *Rev. chim. Minér.*, 21 358-369 (1984)
- [29] H. Holler and D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 491 137-144 (1982)

- [30] H. Holler and D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 523 89-98 (**1985**)
- [31] J. Renaudin, Y. Calage, M. Samouel, A. de Kozak, M. Leblanc and G. Férey. *Rev. Chim. Minér.*, 22 74-85 (**1985**)
- [32] A. de Kozak, M Samouel, J. Renaudin and G. Férey, *Z. Kristallogr.*, 189 77-87 (**1989**)
- [33] Y. Gao, J. Guery and C. Jacoboni. *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.*, 29 1285- 1293 (**1992**)
- [34] M. Kotbi,H. Xu,M. Habchi,Z. Dembahri. *Phys. Lett. A.*, 315 463-466 (**2003**)
- [35] R. L. McGreevy, M. A. Hove and J. D. Wicks. *RMCA Version 3*, (**1993**).
- [36] M. T. Dove,M.G Tucker, A.S. Wells,D.A. Keen. *EMU Notes in Mineralogy.*, 4 60 (**2004**).
- [37] S. M. Mesli,M. Habchi, M. Kotbi, H. Xu. *Condens. Matter. Phys.*, 16 1-8 (**2013**)
- [38] M. Habchi,S.M. Mesli,M. Kotbi,H. Xu. *Eur. Phys. J. B.*, 85 255 (**2012**)
- [39] E. R. Zhdanov, Fakhretdinov. *J. Mol. Liq.*, 120 :1-3 51-53 (**2005**)
- [40] E. Beerdsen, D. Dubbeldam, B. Smit,T. J. H Vlugt,S. Calero. *J. Phys. Chem. B.*, 107 12088-12096 (**2003**)
- [41] F. E. Hildebrand,R. Abeyaratne. *J. Mech. Phys. Solids.*, 56 :4 1296-1319 (**2008**)
- [42] J. Vrabc, J. Stoll,H. Hasse. *J. Phys. Chem. B.*, 105 12126 (**2001**).
- [43] L. Pusztai,I. Harsányi,H. Dominguez,O. Pizio. *Chem. Phys. Letts.*, 457 96 (**2008**).
- [44] K. S.Jain,R.J. M. Pellenq,J.P. Pikunic,K. E. Gubbins. *Langmuir.*, 22 9942-9948 (**2006**)
- [45] T. C. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D.G. McCulloch, G. Opletal. *Carbon.*, 41 2403 (**2003**)

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons menés une étude structurale des verres fluorés de la composition chimique $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$, par la simulation RMC en premier lieu puis par la simulation HRMC afin de construire un modèle de potentiel combiné entre le potentiel Coulombien, et le potentiel de Lennard-Jones.

La définition des verres de fluorure a été décrite dans le chapitre 1, avec une présentation des méthodes expérimentales caractérisants les matériaux désordonnés en générale.

Les méthodes de simulation permettant de faire une étude structurale de ces matériaux ont été étalées dans le second chapitre. Leurs forte dépendance à un champ de force qui décrit les différentes interactions, ainsi que le nombre limité de particules à simuler, ont fait appelle aux méthodes inverses. La RMC qui reproduit des modèles compatible à l'expérience, sans avoir recours à un aucun potentiel d'interaction, fait partie de ces méthodes, elle à été exposée dans le chapitre 3.

La modélisation structurale des verres de fluorures $\text{BaMn}(\text{Fe}/\text{V})\text{F}_7$ à fait l'objet du quatrième chapitre. Cette étude a été sectionnée en deux parties.

Une première été destinée à la simulation du système par la modélisation RMC, dont le modèle structurale utilisé été celui d'une association de polyèdres $[\text{MF}_6]$ avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Mn}$.

Les résultats des corrélations totales $H(r)$ par la simulation RMC, et celle de l'expérience issus de la diffusion neutronique étés en bon accord. Ceci nous a permis de passer à la représentation et à la discussion des fonctions de distributions de paire, de sorte que nous avons eues des informations concernant les contributions de différentes interactions qui constituent les fonctions de corrélations totales.

La représentation des $g(r)$ par la simulation RMC, nous a permis aussi de faire la différence entre formateurs et modificateurs de réseau, ainsi que la distribution plus large des structures locales. L'ordre à courte et moyenne distances a été bien illustré par la distri-

bution homogène et aperiodique des anions F^- , ainsi que par la distribution des formateurs FeF. On a constaté aussi que l'aspect vitreux dans les verres de fluorures résulte aussi du désordre cationiques au sein du verre. Des informations sur les distances interatomiques ont été mentionnées aussi. Les résultats de $g(r)$ de la simulation RMC, étés accompagnés de structures non physiques, en plus le manque de l'aspect thermodynamique nous a fait pensés d'intégrer dans la RMC une contrainte énergétique sous forme d'un potentiel d'interaction combiné, ceci a été le but de la seconde partie de la modélisation.

La simulation HRMC qui fait appel à un modèle de potentiel, a été appliquée à notre système fluoré. Les résultats des fonctions de corrélations totales ont montrés un bon accord entre l'expérience et les deux méthodes de simulations. Ceci a été expliqué par la validité du potentiel choisi.

Plusieurs corrections en éliminant les structures qui n'ont aucune signification physique ont étés localisées surtout aux niveaux des première et deuxième coordinences, permettant ainsi de faire une correction au niveau de la distance interatomique (ex : pour l'interaction Ba-Fe, une correction de 0.05 Å été apportée).

Ce travail a montré l'efficacité de la méthode HRMC pour la reproduction des structures compatible a l'expérience ainsi que les corrections apportées aux niveaux des fonctions de distributions de paire.

On peut dire aussi que le potentiel appliqué est valide, et peut être utilisé davantage pour l'étude structurale des matériaux similaires aux verres en question. On achève notre conclusion pour dire que la simulation HRMC peut construire un véritable test pour les différents types de potentiels, afin de les appliquer aux méthodes conventionnelles, là où la détermination des champs de forces demeure très difficile.

Finalement, et en perspectives liées à cette étude, nous espérons tester plusieurs type de potentiels (voire le potentiel qui donne le plus d'informations structurales) appliquer à une diversité de matériaux désordonnés par la méthode HRMC, afin d'aboutir à des informations structurales plus intéressantes et d'éviter le problème de la sélection des champs de forces pour les méthodes conventionnelles.

Annexe A

Rayons atomiques, ioniques, et métalliques des éléments

Source : Materials Science and Engineering Handbook; Pauling, Nature of the Chemical Bond.

Toutes les valeurs sont Angströms.

Annexe B

S.M. Mesli, M. Habchi, M. Kotbi, H. Xu, Cond. Matter Phys.,16, (2013) 13602 :1-8

"Study of the validity of a combined potential model using the hybrid Reverse Monte Carlo method in fluoride glass system"

Un travail réalisé par :

S. M. Mesli^{(1,2)*}, M. Habchi^{1,3}, M. Kotbi², et H. Xu⁴

¹Département de physique LPTPM, Université Hassiba Ben Bouali, Chlef Algérie,

²Département de physique, LPM, Université A.B. Belkaid, BP.119 Tlemcen , Algérie,

³Ecole préparatoire en sciences et techniques, BP 165 RP Bel Horizon, Tlemcen ,Algérie,

⁴Institut de physique, Université Paul-Verlaine, Metz, France.

Journal : **Condensed Matter Physics.**

Condensed Matter Physics, 2013, Vol. 16, No 1, 13602: 1–8
 DOI: 10.5488/CMP.16.13602
<http://www.icmp.lviv.ua/journal>

CONDENSED
 MATTER
 PHYSICS

Study of the validity of a combined potential model using the hybrid reverse Monte Carlo method in fluoride glass system

S.M. Mesli^{1,2,*}, M. Habchi^{1,3}, M. Kotbi², H. Xu⁴

¹ Department of physics, LPTPM, Hassiba Ben Bouali University, Chlef 02000, Algeria

² Department of Physics, LPM, A.B. Belkaid University, BP 119 Tlemcen 13000, Algeria

³ Preparatory School on Sciences and Technics, BP 165 RP Bel Horizon, Tlemcen 13000, Algeria

⁴ Institut of Physics, Paul Verlaine University, 57000 Metz, France

Received April 25, 2012, in final form August 30, 2012

The choice of appropriate interaction models is among the major disadvantages of conventional methods such as molecular dynamics and Monte Carlo simulations. On the other hand, the so-called reverse Monte Carlo (RMC) method, based on experimental data, can be applied without any interatomic and/or intermolecular interactions. The RMC results are accompanied by artificial satellite peaks. To remedy this problem, we use an extension of the RMC algorithm, which introduces an energy penalty term into the acceptance criteria. This method is referred to as the hybrid reverse Monte Carlo (HRMC) method. The idea of this paper is to test the validity of a combined potential model of coulomb and Lennard-Jones in a fluoride glass system BaMnMF_7 ($M = \text{Fe, V}$) using HRMC method. The results show a good agreement between experimental and calculated characteristics, as well as a meaningful improvement in partial pair distribution functions. We suggest that this model should be used in calculating the structural properties and in describing the average correlations between components of fluoride glass or a similar system. We also suggest that HRMC could be useful as a tool for testing the interaction potential models, as well as for conventional applications.

Key words: RMC simulation, unrealistic features, hybrid RMC simulation, Lennard-Jones potential, fluoride glass

PACS: 61.20.Ja, 31.15.P, 05.45.Pq

1. Introduction

Several simulation methods have been applied to the study of different types of ordered and disordered system (liquids, glass, polymers, crystals and magnetic materials) [1–3]. For example, molecular dynamics (MD) and Monte Carlo (MC) simulations are frequently used to investigate the physical phenomena that are not easily accessible via experiment [4]. The fundamental input to such simulations is a potential model, which can describe the interactions between atoms or molecules and calculate the energy of the system [5]. The development of an adequate potential for a classical application poses a major problem.

On the other hand, another method of modelling called a reverse Monte Carlo (RMC), based on the experimental data, has an advantage of being applied without any interaction potential model [6]. This method completes the experiment by computing the pair distribution functions (PDFs) between each two different components of a system. The RMC simulation results still display some physically unrealistic aspects, such as the appearance of artifacts in PDFs. This can be due to a limited set of experimental data and/or due to the non-unique RMC models [7]. In order to solve this problem, we apply a modified simulation protocol based on RMC algorithm, whose physical or chemical constraint is introduced based

*E-mail: msidim1975@gmail.com

on the understanding of the material being modelled [8]. Thus, we refer to it as the hybrid reverse Monte Carlo (HRMC). The latter combines the features of MC and RMC methods [9].

In the present work, two types of potentials, which take the long and short range interaction into account, are combined to build the interaction potential model, namely *Coulomb plus Lennard-Jones model*. This potential can be applied at the atomic scale, and at several states of materials. In this sense, we have chosen it as a physical constraint applied at a glassy state.

Fluoride glass BaMnMF_7 ($M = \text{Fe, V}$, assuming isomorphous replacement) is a system in which our energetic constraint is applied. The neutron data for both BaMnFeF_7 and BaMnVF_7 glasses were recorded at ILL (Grenoble) [10]. The estimated isomorphous replacement between Fe^{3+} and V^{3+} is well supported by the crystal chemistry in fluoride compounds. This substitution in fluoride materials appears to be quite interesting for carrying out a neutron scattering experiment [10].

The purpose of this article is to test the effect and to investigate the validity of the added potential using the HRMC simulation [11], with the aim of adapting this potential to fluoride glasses or similar system studied by conventional methods.

2. Simulation details

2.1. Reverse Monte Carlo method

Since the RMC method has already been described in detail [12–14], we will only give its brief summary. Its aim is to construct large, three-dimensional structural models that are consistent with total scattering structure factors $S(Q)$ obtained from diffraction experiments within fixed standard deviation.

A modification of the Metropolis Monte Carlo (MMC) method is used in [15]. Instead of minimizing the potential term like in the classical methods of MD and MC, the difference χ^2 between the calculated and the experimental partial distribution functions $G(r_i)$ is the quantity to be minimized via random movements of particles. The partial distribution function $G(r_i)$ is written as:

$$G^{\text{RMC}}(r) = \frac{N_{\text{RMC}}(r)}{4\pi r^2 \rho \Delta r}, \quad (2.1)$$

where ρ is the atomic number density and $N_{\text{RMC}}(r)$ is the number of atoms at a distance between r and $r + dr$ from a central atom, averaged over all atoms as centers.

$G^{\text{RMC}}(r)$ is the inverse Fourier transform of the structure factor $S^{\text{RMC}}(Q)$ depending on the wave vector Q and expressed as:

$$S^{\text{RMC}}(Q) = 1 + \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 [G^{\text{RMC}}(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} dr. \quad (2.2)$$

The quantity to be minimized is written as:

$$\chi^2 = \sum_i \left\{ \frac{[G^{\text{RMC}}(r_i) - G^{\text{EXP}}(r_i)]^2}{\varphi^2(r_i)} \right\}. \quad (2.3)$$

For any couples of partial distribution functions, $G^{\text{RMC}}(r_i)$ is obtained by RMC configurations, and $G^{\text{EXP}}(r_i)$ is the experimental result. χ^2 is calculated by using a statistical measure error estimated by a standard deviation $\varphi(r_i)$ which is supposed to be uniform and independent of distance r_i . RMC simulation starts with an appropriate initial configuration of atoms. When modelling crystalline materials, this configuration will have atoms in their average crystallographic positions, and will contain several unit cells. While modelling the non-crystalline materials, an initial algorithm will be required to generate a random distribution of atoms without unreasonably short inter-atomic distances. Atoms are selected and moved randomly to obtain a new configuration after each move. The $G(r_i)$ of a new configuration as well as the χ^2 are calculated. If χ_{new}^2 is less than χ_{old}^2 , the agreement between the experimental and the

The application of a combined potential in fluoride glass by HRMC

current configuration is improved by a move. Thus, the move is accepted and another move is made. If χ_{new}^2 increases, it is not rejected outright but accepted with a probability P_{acc} given by:

$$P_{\text{acc}} = \exp\left(-\frac{\chi_{\text{new}}^2 - \chi_{\text{old}}^2}{2}\right). \quad (2.4)$$

The process is then repeated until χ^2 fluctuates around an equilibrium value.

The resulting configuration should be a three-dimensional structure compatible with the experimental partial function. Simulation parameters such as the number of atoms, the density, and the length of the simulation box are given in table 1. The cut-offs (geometric constraint) between pairs of atoms are presented in table 2.

Table 1. N_i indicates the number of atoms of species i ($i = \text{Ba, Fe, Mn, F}$), ρ is the total atomic density and L is the length of the simulation box.

N_{Ba}	N_{Fe}	N_{Mn}	N_{F}	N	ρ	L
500	500	500	3500	5000	0.0710	20.647

When satisfactory agreement between experimental and theoretical data sets is obtained, detailed structural data such as coordination number, bond angle distribution functions, and PDFs can be calculated from atomic networks, being averaged over many MC configurations that are consistent with the experimental data.

Table 2. S_{ij} cut-offs between atomic pairs.

atomic pairs	BaBa	BaFe	BaMn	BaF	FeFe	FeMn	FeF	MnMn	MnF	FF
$S_{ij}(\text{\AA})$	3.50	3.00	3.00	2.00	2.70	2.70	0.50	2.65	1.20	0.40

2.2. Hybrid reverse Monte Carlo method

The RMC method may be used in studying the disordered crystalline materials at an atomistic level [16]. The lack of a potential has the disadvantage of RMC models having no thermodynamic consistency [12]. The RMC simulation results still display some artificial satellite peaks at the level of PDFs. This can be due to the set of experimental data restricted to only total distribution functions and/or to the nonuniqueness problem. To remedy this problem, we refer to it as the HRMC simulation [2, 9, 11, 12, 17, 18]. In the HRMC method, we introduce an energy constraint as a combined potential in addition to the common geometrical constraints derived from the experimental data. The agreement factor χ^2 becomes:

$$\chi^2 = \sum_i \left\{ \frac{[G^{\text{RMC}}(r_i) - G^{\text{EXP}}(r_i)]^2}{\phi^2(r_i)} \right\} + \frac{\omega U}{k_B T}. \quad (2.5)$$

Herein, U denotes the total potential energy. ω is a weighting parameter. In our RMC code, ω is between 0 and 1. Thus, the acceptance criteria expressed by the conditional probability is now given as:

$$P_{\text{acc}} = \exp\left[-\frac{(\chi_{\text{new}}^2 - \chi_{\text{old}}^2)}{2}\right] \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right). \quad (2.6)$$

It is assumed that $\Delta U = U_{\text{new}} - U_{\text{old}}$ is the energy penalty term, U_{new} and U_{old} are the energies of the new and old configurations, respectively.

The potential energy function between the i^{th} and the j^{th} particles takes the following general form:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 \right], \quad (2.7)$$

where q_i and q_j are the charges of individual ions i and j , r_{ij} is the atomic distance, ϵ_0 is the permittivity of free space, ϵ is a parameter characterizing the depth of the potential well and σ is the minimal distance between the interacting particles at which the potential of Lennard-Jones is zero [19].

The interaction potential U_{ij} is composed of two terms. The first one is the Coulomb interaction potential which takes the long-range interactions into account [20]. The second term is the Lennard-Jones potential. It takes the short-range interactions into account. In statistical physics, the Lennard-Jones potential is frequently used to model liquids and glasses. Our combined potential can be used at the atomic scale, and at several states of materials. Note that a disordered system at a glassy state shows a better structural organization compared to the liquid state. Hence, we propose to apply this potential in a fluoride glass system.

First, we should determine the potential parameters. Concerning Coulomb potential parameters, we only need charge fractions of all atomic species. On the other hand, the expressions of ϵ and σ of Lennard-Jones potential parameters for the similar interactions such as barium-barium, manganese-manganese, iron-iron, and fluor-fluor, are presented in table 3. As concerns the eight remaining interactions, we try to use the Lorentz-Berthelot mixing rule equation as follows [21]:

$$\sigma_{AB} = \frac{(\sigma_{AA} + \sigma_{BB})}{2}, \quad (2.8)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}}. \quad (2.9)$$

Table 3. Lennard-Jones potential parameters for similar interactions.

Pair functions	$\frac{\epsilon}{k_B}$ [K]	σ [Å]
Ba–Ba	226.30	3.820 [22]
Fe–Fe	6026.70	2.319 [23]
Mn–Mn	5907.90	2.328 [23]
F–F	52.80	2.830 [24]

The RMC modelling of BaMn(Fe,V)F₇ is taken based on the two experimental structure functions of BaMnFeF₇ and BaMnVF₇ glasses obtained using the neutrons scattering technique. The study of the validity of our potential model is based upon comparing the experimental and simulation results.

3. Results and discussions

3.1. Total correlation functions

A comparison with experimental data is of primary importance in order to validate the results of computer simulation methods that use interaction potential models [25]. In this work, the RMC code takes into account $G(r)$ the inverse Fourier transform of the total scattering structure factors $S(Q)$. Thus, the quantity used for this purpose is the total distribution function. Note that it is easy to use total correlation functions equivalent to total distribution functions: $H(r) = G(r) - 1$ [11, 26]. Figure 1, provides the total correlation functions for two structures of glassy states, i.e., BaMnFeF₇ in figure 1 (a) and BaMnVF₇ in figure 1 (b), and this is compared to the experimental results for RMC and HRMC methods.

We notice that the fluoride glass has preserved its stability after incorporation of interaction potential, and the system is not disturbed. The results of total correlation functions calculated by RMC and HRMC are in excellent agreement with the results obtained by experimental neutron diffraction. Thus, there is no conflict between the used method and the applied constraint. In fact, we can deduce that the present potential is valid. In order to better highlight this validity, curves of PDFs will be displayed [9, 11, 25–27].

The application of a combined potential in fluoride glass by HRMC

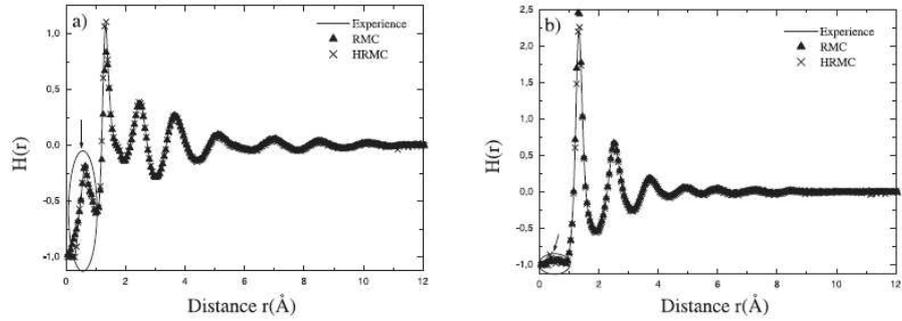


Figure 1. HRMC, RMC and experimental data: total distribution function $G(r)$ of (a) BaMnFeF_7 and (b) BaMnVF_7 at the glassy state; total correlation functions are represented $H(r) = G(r) - 1$.

3.2. Pair distribution functions

One could start with the fluoride interactions; figure 2 provides the PDFs for individual atomic species, namely $g_{\text{FF}}(r)$ [figure 2 (a)], $g_{\text{FeF}}(r)$ [figure 2 (b)], $g_{\text{BaF}}(r)$ [figure 2 (c)] and $g_{\text{MnF}}(r)$ [figure 2 (d)] calculated by RMC and HRMC simulation. The fit of the obtained RMC results is effected by the value of the weighting parameter ω . We choose the weighting factor to give the minimum fit while yielding structures that are physically realistic. Herein, we have chosen ($\omega = 20\%$).

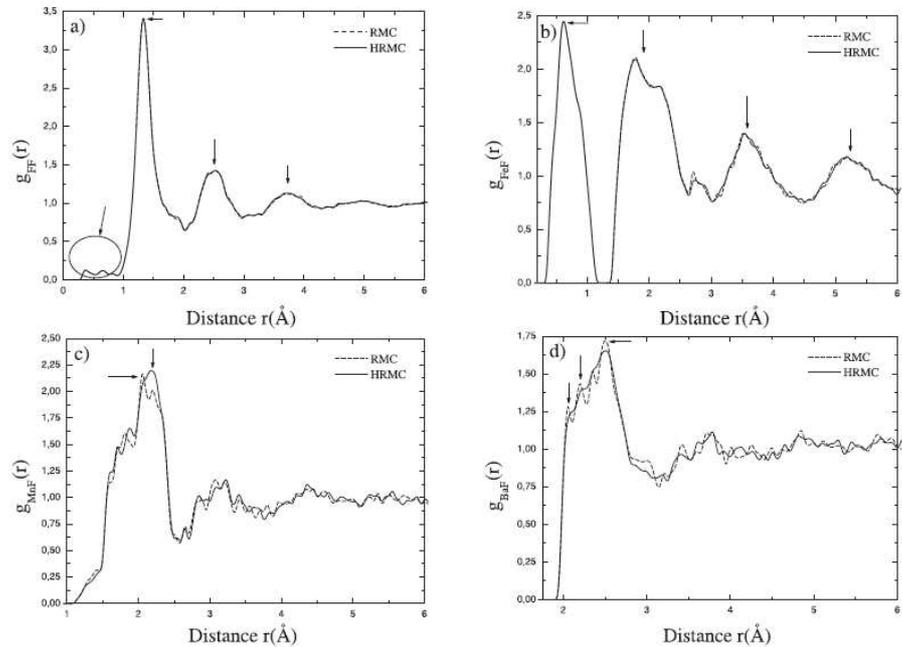


Figure 2. RMC and HRMC: partial pair distribution functions of $g_{\text{FF}}(r)$ (a), $g_{\text{FeF}}(r)$ (b), $g_{\text{MnF}}(r)$ (c) and $g_{\text{BaF}}(r)$ (d).

The results obtained for PDFs, show a better accord between the used method and the applied potential, and this appears clearly at the level of $g_{\text{FF}}(r)$ and $g_{\text{FeF}}(r)$. The coordinations are reproduced well in each distribution [see arrows in figure 2 (a) and (b)]. This is a consequence of the number of fluor particles which greatly exceeds the others constituting the fluoride glass. The (O–H) bonding distance in a water molecule is smaller than 1 Å [11, 28]. The characteristics below 1 Å [see circle in figure 1 (a) and (b)] are artifacts, resulting from Fourier errors, while transforming the measured data into $G(r)$, as well as due to a great number of fluor particles; as seen by circle in figure 2 (a); it is the only distribution which comprises an artifact, at the distance below 1 Å. Note that the direct application of RMC, developed PDFs accompanied by artifacts. The latter appear at the level of $g_{\text{MnF}}(r)$ and $g_{\text{BaF}}(r)$ [see arrows in figures 2 (c) and (d)]. Upon comparing with the results obtained by the HRMC simulation, a good smoothing is observed.

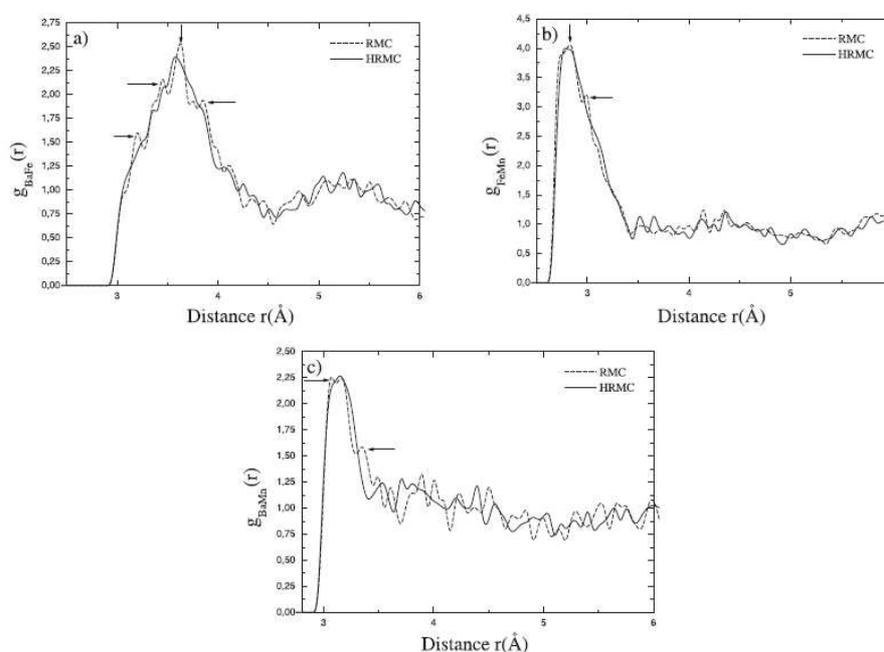


Figure 3. RMC and HRMC: partial pair distribution functions of $g_{\text{BaFe}}(r)$ (a), $g_{\text{FeMn}}(r)$ (b) and $g_{\text{BaMn}}(r)$ (c).

One can make the same remarks concerning the other PDFs. As is clearly seen in figure 3, it shows a meaningful improvement. Many artificial satellite peaks are alleviated in the first coordination of $g_{\text{BaFe}}(r)$ [see arrows in figure 3 (a)]. We also note that the first coordination of Fe–Mn figure 3 (b) and Ba–Mn figure 3 (c) is well marked by HRMC computation.

The selected energy potential term plays an important role in alleviating the problem of the presence of unrealistic features. We can say that the energy penalty term is capable of providing a realistic description of the atomic interaction and helps to make a structural study for such a system.

4. Conclusion

In the present work, we apply a hybrid reverse Monte Carlo method to the study of an additional energy constraint as a combined potential model between Coulomb and Lennard-Jones, in a fluoride glass system. Some drawbacks in RMC simulation were observed, such as the artifacts that appear especially in

PDFs. This can be due to the limited set of experimental data and/or due to the non-unique models of RMC. To solve this problem, we propose to incorporate the selected potential as an energy constraint in order to test its effectiveness. The results obtained by correlation functions show a good agreement between the method used and the selected interaction model. Some artifacts that appeared in PDFs were eliminated by HRMC computation. Nevertheless, this study provides some important data used for a structural study of the BaMnMF7. As a final idea, it should be noted that the potential model used in this study can play an important role in describing the interactions between atoms, and in calculating the structural properties of fluoride glass or similar systems. One could also conclude that the HRMC method represents an essential tool for testing the interaction potential model, and may be used in conventional methods such as MD and MC simulation.

References

- Zhang J.-X., Li H., Zhang J., Song X.-G., Bian X.-F., *Chin. Phys. B*, 2009, **18**, 4949; doi:10.1088/1674-1056/18/11/055.
- Opletal G., Petersen T.C., O'Malley B., Snook I., McCulloch D.G., Yarovsky I., *Comput. Phys. Commun.*, 2008, **178**, 777; doi:10.1016/j.cpc.2007.12.007.
- Dove M.T., Tucker M.G., Keen D.A., *Eur. J. Mineral.*, 2002, **14**, 331; doi:10.1127/0935-1221/2002/0014-0331.
- Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications* (2nd edition), Academic Press, San Diego, 2002.
- Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L., *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 926; doi:10.1063/1.445869.
- McGreevy R.L., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 1995, **1**, 354; doi:10.1016/0168-9002(94)00926-0.
- Evans R., *Mol. Simul.*, 1990, **4**, 409; doi:10.1080/08927029008022403.
- Pikunic J., Clinard C., Cohaut N., Gubbins K.E., Guet J.M., Pellenq R.J.-M., Rannou I., Rouzaud J. N., *Langmuir*, 2003, **19**, 8565; doi:10.1021/la034595y.
- Jain K.S., Pellenq R.J.-M., Pikunic J.P., Gubbins K.E., *Langmuir*, 2006, **22**, 9942; doi:10.1021/la053402z.
- Le Bail A., In: *Proceedings of the Conference on Non-Crystalline Inorganic Materials: "CONCIM-2003"* (Bonn, Germany, 2003), *J. Non-Crys. Solids*, Elsevier, 2005.
- Habchi M., Mesli S.M., Kotbi M., Xu H., *Eur. Phys. J. B*, 2012, **85**, 255; doi:10.1140/epjb/e2012-21027-2.
- McGreevy R.L., *J. Phys. Condens. Matter*, 2001, **13**, R877; doi:10.1088/0953-8984/13/46/201.
- Bartczak W.M., Kroh J., Zapalowski M., Pernal K., *Philos. Trans. R. Soc. London*, 2001, **359**, 1785; doi:10.1098/rsta.2001.0867.
- McGreevy R.L., Pusztai L., *Mol. Simul.*, 1988, **1**, 359; doi:10.1080/08927028808080958.
- Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E., *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1087; doi:10.1063/1.1699114.
- Dove M.T., Tucker M.G., Wells A.S., Keen D.A., *EMU Notes in Mineralogy*, 2002, **4**, 59–82.
- Opletal G., Petersen T.C., O'Malley B., Snook I.K., McCulloch D.G., Marks N., Yarovsky I., *Mol. Simul.*, 2002, **28**, 927; doi:10.1080/089270204000002584.
- Opletal G., Petersen T.C., McCulloch D.G., Snook I.K., Yarovsky I., *J. Phys. Condens. Matter*, 2005, **17**, 2605; doi:10.1088/0953-8984/17/17/008.
- Putintsev N.M., Putintsev D.N., *Dokl. Phys. Chem.*, 2004, **399**, 278; doi:10.1023/B:DOPC.0000048074.96169.7a.
- Kaplan I.G., *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, John Wiley and Sons, Ltd., 2006.
- Zhdanov E.R., Fakhretdinov I.A., *J. Mol. Liq.*, 2005, **120**, 51; doi:10.1016/j.molliq.2004.07.029.
- Beerdsen E., Dubbeldam D., Smit B., Vlught T.J.H., Calero S., *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 12088; doi:10.1021/jp035229q.
- Hildebrand F.E., Abeyaratne R., *J. Mech. Phys. Solids*, 2008, **56**, 1296; doi:10.1016/j.jmps.2007.09.006.
- Vrabec J., Stoll J., Hasse H., *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 12126; doi:10.1021/jp012542o.
- Pusztai L., Harsányi I., Dominguez H., Pizio O., *Chem. Phys. Letts.*, 2008, **457**, 96; doi:10.1016/j.cplett.2008.03.091.
- Kotbi M., Xu H., Habchi M., Dembahri Z., *Phys. Lett. A*, 2003, **315**, 463; doi:10.1016/S0375-9601(03)01014-4.
- Petersen T.C., Yarovsky I., Snook I., McCulloch D.G., Opletal G., *Carbon*, 2003, **41**, 2403; doi:10.1016/S0008-6223(03)00296-3.
- Steinczinger Z., Pusztai L., *Condens. Matter Phys.*, 2012, **15**, 23606; doi:10.5488/CMP.15.23606.

Вивчення застосовності об'єднаної потенціальної моделі до системи флюоридового скла з використанням методу гібридного реверсного Монте Карло

С.М. Меслі^{1,2}, М. Габші^{1,3}, М. Котбі², Г. Ху⁴

¹ Фізичний факультет, університет Хасіба Бен Буалі, Шлеф 02000, Алжир

² Фізичний факультет, університет А.В. Белкаїда, ВР 119 Тлемсен 13000, Алжир

³ Підготовча школа з природничих наук і техніки, Тлемсен 13000, Алжир

⁴ Інститут фізики, університет Поля Верлена, 57000 Метц, Франція

Вибір доречних моделей взаємодії є серед головних труднощів стандартних методів, таких як молекулярна динаміка (МД) і Монте Карло (МК). З іншого боку, так званий метод реверсного Монте Карло (РМК), що ґрунтується на експериментальних даних, може бути застосований без жодних міжатомних і/чи міжмолекулярних взаємодій. Результати РМК супроводжуються нереалістичними сателітними піками. Щоб уникнути цієї проблеми, ми використовуємо розширення РМК алгоритму, яке вводить додатковий енергетичний член у критерій аксептансу. Цей метод називається методом гібридного реверсного Монте Карло (ГРМК). Ідея цієї статті полягає у перевірці застосовності об'єднаної кулонівської і леннарда-джонсівської потенціальної моделі до системи флюоридового скла BaMnMF_7 ($M = \text{Fe}, \text{V}$) з використанням методу ГРМК. Результати показують добре узгодження між експериментальними і обчисленими характеристиками, а також значне покращення парціальних парних функцій розподілу (ПФР). Ми припускаємо, що ця модель повинна використовуватися в обчисленнях структурних властивостей і при описі середніх кореляцій між компонентами флюоридового скла чи подібної системи. Ми також припускаємо, що ГРМК могло б бути корисним для тестування взаємодіючих потенціальних моделей, а також для стандартних застосувань.

Ключові слова: РМК моделювання, нереалістичні властивості, гібридне РМК моделювання, потенціал Леннарда-Джонса, флюоридове скло

Annexe C

M. Habchi, S.M. Mesli, M. Kotbi and H. Xu, Eur. Phys. J. B, 85 (2012) 255

"Structural Modelling of the LiCl aqueous solution by the Hybrid Reverse Monte Carlo (HRMC) simulation"

Un travail réalisé par :

M. Habchi^{(1,2)*}, S. M. Mesli⁽¹⁾ M. Kotbi³, et H. Xu⁴

¹Département de physique LPTPM, Université Hassiba Ben Bouali, Chlef Algérie,

²Ecole préparatoire en sciences et techniques, BP 165 RP Bel Horizon, Tlemcen ,Algérie,

³Département de physique, LPM, Université A.B. Belkaid, BP.119 Tlemcen , Algérie,

⁴Institut de physique, Université Paul-Verlaine, Metz, France.

Journal : **The European Physical Journal B**



Eur. Phys. J. B (2012) 85: 255

DOI: 10.1140/epjb/e2012-21027-2

Structural modelling of the LiCl aqueous solution by the hybrid reverse Monte Carlo (HRMC) simulation

M. Habchi, S.M. Mesli, M. Kotbi and H. Xu



Structural modelling of the LiCl aqueous solution by the hybrid reverse Monte Carlo (HRMC) simulation

M. Habchi^{1,2,a}, S.M. Mesli¹, M. Kotbi³, and H. Xu⁴

¹ Laboratory for Theoretical Physics and Material Physics LPTPM, Hassiba Ben Bouali University, 02000 Chlef, Algeria

² Preparatory School in Sciences and Techniques, BP 165, RP Bel Horizon, 13000 Tlemcen, Algeria

³ Department of Physics, LPM, A.B. Belkaid University, BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria

⁴ Institut of Physics, Paul Verlaine University, 57000 Metz, France

Received 12 December 2011 / Received in final form 21 February 2012

Published online 30 July 2012 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2012

Abstract. The reverse Monte Carlo (RMC) simulation is applied in the study of an aqueous electrolyte LiCl6H₂O. On the basis of the available experimental neutron scattering data, RMC computes pair radial distribution functions in order to explore the structural features of the system. The obtained results include some unrealistic features. To overcome this problem, we use the hybrid reverse Monte Carlo (HRMC), incorporating an additional energy constraint in addition to the usual constraints of the pair correlation functions and average coordination. Our results show a good agreement between experimental and computed partial distribution functions (PDFs) as well as a significant improvement in pair partial distribution curves. This kind of study can be considered as a useful test for a defined interaction model for conventional simulation techniques

1 Introduction

Aqueous electrolyte solution of lithium chloride LiCl presents interesting properties which is studied by different methods at different concentration and thermodynamical states [1–5]: this system possesses the property to become a glass through a metastable supercooled state when the temperature decreases [6–9]. Several 3-dimensional configurations are generated to study the aqueous electrolyte LiCl6H₂O by means of the reverse Monte Carlo (RMC) simulation method [10]. This technique has the advantage to be applied without any specified inter-atomic and/or intermolecular interactions. It allows the construction of a 3-dimensional model on the atomic level based on both experimental data and some geometric constraints. This simulation method completes the experiment by computing the pair correlation functions between each two components of the studied system. Unrealistic features [11–16] appear in different pair distribution functions due to the limited set of experimental data and/or to the nonuniqueness problem [17] of RMC. In order to overcome this problem and improve the obtained results by the conventional RMC [11,12], we apply a modified simulation protocol based on RMC algorithm, which introduces an energy penalty term in the acceptance criteria. This method is called the Hybrid Reverse Monte Carlo (HRMC) [13,18,19].

In Section 2, the details of the simulations performed here are described; Section 3 obtained results and their discussion whereas in Section 4, conclusion is drawn.

2 Simulation details

The RMC method has been described elsewhere in detail [10,18,20,21]; we will only give a brief summary. The aim is to produce three dimensional structural models of ordered or disordered systems consistent with the available diffraction data within fixed standard deviation. A modification of the metropolis Monte Carlo (MMC) method is used [22]. Instead of minimizing the potential term as in the classical methods (molecular dynamics and Monte Carlo), the difference between the calculated and the experimental partial distribution functions $G(r_i)$ is the quantity to be minimized, χ^2 , which is given by

$$\chi^2 = \sum_i (G^{RMC}(r_i) - G^{Exp}(r_i))^2 / \sigma(r_i)^2 \quad (1)$$

where $G^{RMC}(r_i)$ and $G^{Exp}(r_i)$ are the partial distribution functions obtained from the RMC configurations and experiment, $i = 1$ to N is the number of experimental data point and $\sigma(r_i)$ is an estimate of the experimental error.

RMC simulation starts with an appropriate initial configuration of atoms. When modeling crystalline materials, this configuration will have atoms in their average crystallographic positions, and will contain several unit

^a e-mail: habchi2001@yahoo.fr

Table 1. N_i indicates the number of atoms of species i ($i = \text{O}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Li}$), ρ the total atomic density and L the length of the simulation box and T is the temperature.

	N_{O}	N_{H}	N_{Cl}	N_{Li}	N	ρ	L	T
Liquid	864	1728	144	144	2880	0.09394	31.297	300
Glass	864	1728	144	144	2880	0.09599	31.0734	120

Table 2. S_{ij} : cut-offs between atomic pairs, $S_{ij}^{(0)}$ used during the simulation as hard sphere constraints (to avoid atoms overlapping each other).

	OO	OH	OCl	OLi	HH	HCl	HLi	ClCl	CLi	LiLi
S_{ij} (Å)	2.0	0.7	2.6	1.6	0.95	1.7	2.2	3.75	2.9	3.2
$S_{ij}^{(0)}$ (Å)	3.0	0.94	2.8	2.0	1.55	2.25	2.7	4.9	4.8	3.2

cells. If modeling non-crystalline materials, an initial algorithm will be required to generate a random distribution of atoms without unreasonably short inter-atomic distances. Atoms are selected and moved randomly, to obtain a new configuration, after each move, the $G(r_i)$ of the new configuration is calculated as well as the χ^2 . If χ_{new}^2 is less than χ_{old}^2 ; the agreement between experimental and the current configuration is improved by the move, thus the move is accepted and another move is made, if χ_{new}^2 is increased, it is not rejected outright but accepted with a probability

$$\exp(-(\chi_{new}^2 - \chi_{old}^2)/2) \quad (2)$$

the process is then repeated until χ^2 fluctuates around an equilibrium value. The resulting configuration should be a three-dimensional structure compatible with the experimental partial function within the fixed standard deviation. When satisfactory agreement between experimental and theoretical data sets is obtained, detailed structural information such as coordination and bond angle distribution functions can be calculated from atomic networks; averaged over many Monte Carlo configurations that are consistent with the experimental data.

In this work, The RMC modeling of $\text{LiCl6H}_2\text{O}$ is taken on the basis of the four experimental partial distribution functions (PDF's): $G_{XX}^{Exp}(r)$, $G_{XH}^{Exp}(r)$, $G_{HH}^{Exp}(r)$ and $G_{ClLi}^{Exp}(r)$ obtained by the neutrons scattering technique from the isotopic substitution [6–9]. Experimental PDFs describe four types of correlations, where the subscript X defines all atom species except the hydrogen one, while ClLi represents the correlation between Cl and all the other species constituting the solution. From the direct calculated radial pair distribution functions and those of angular correlation, characteristic parameters as the coordination numbers and the correlation distances can be determined. Simulation parameters as the number of atoms, the density, the length of the simulation box and the temperature of the system are given in Table 1. The cut-offs (geometric constraint) between pairs of atoms are given in Table 2.

Artifacts [11,12] appeared in the curves of pair distribution functions $g_{i,j}(r)$ ($i, j = \text{O}, \text{H}, \text{Li}, \text{Cl}$), to remedy this problem, we use the HRMC simulation [12–15,18,19]. This technique consists in introducing an energy constraint in

addition to the commonly geometrical constraints derived from the experimental data. The combination is achieved by adding a Boltzmanns weighted energy term $\Delta U/kT$ to the total χ^2 , in the same manner as other constraints are introduced. The agreement factor χ^2 becomes:

$$\chi^2 = \sum_i (G^{RMC}(r_i) - G^{Exp}(r_i))^2 / \sigma^2 + \omega U / k_B T \quad (3)$$

where U denotes the total potential energy. ω is a weighting parameter that goes from 0 to 1 and equal to 1 in our case. T represents the temperature of the system. Acceptance criteria expressed by the conditional probability is now given as:

$$\exp(-(\chi_{new}^2 - \chi_{old}^2)/2) \exp(-\Delta U / k_B T) \quad (4)$$

where $\Delta U = U_{new} - U_{old}$ is the energy penalty term, U_{new} and U_{old} are the energies of the new and old configurations, respectively. The energy of the system is calculated, in this study, by using the screened Coulomb potential, called also the Yukawa potential [23,24]

$$U_{ij} = C \frac{\alpha_i \alpha_j \exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}} \quad (5)$$

where α_i is the charge fraction corresponding to the species i and r_{ij} is the distance between two different species i and j respectively and varies in our case with a step-length equal to 5×10^{-2} $C = 1/4\pi D$ is the coulomb potential parameter while $\kappa = (Dk_B T / \rho e^2)^{-1/2}$ is the screen constant. D corresponds to the water dielectric constant at ambient temperatures and ρ the corresponding total species density. e corresponds to the electronic charge. The Yukawa potential is important in different branches of physics, for example in plasma physics, atomic physics and nuclear physics. As proposed by Hideki Yukawa in 1939, this potential is used at a scale less than that of the atom. It can be used at the atomic scale, as in our case. The choice of an interaction model potential, depending on the chemical and physical properties of atoms and molecules eliminate non-physical structures. For these reasons we have chosen the screened Coulomb potential to take into account the long-range and screened interactions. We applied the potential throughout the simulation box with boundary conditions between all components; water molecules and ions. The use of the screened

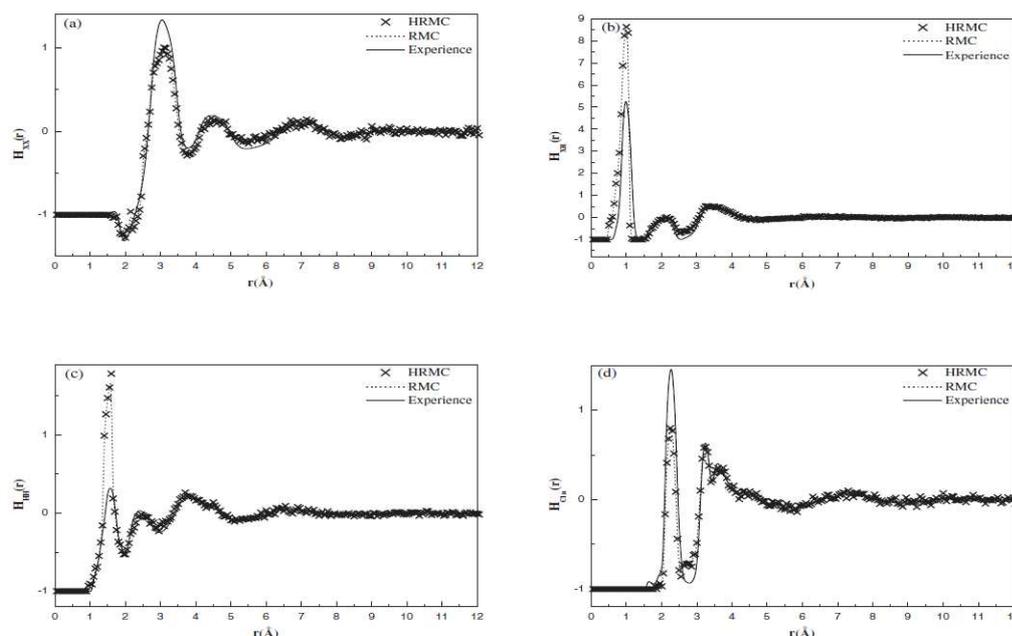


Fig. 1. Partial Distribution Functions $G_{ij}(r)$ of $\text{LiCl}_6\text{H}_2\text{O}$ at the glassy state: correlation functions are represented $H_{ij}(r) = G_{ij}(r) - 1$, X defines all atom species except the hydrogen one, while Cl represents the correlation between Cl and all the other species

Coulomb potential has provided a better correction to water correlations than that obtained in previous work [12] by a combined potential, taking into account short and long range interactions. It also allowed a better view of the ion-ion correlations. This means that there is a screening effect on the water correlations and between ions. For these reasons we have adopted this potential.

Since chlorine and lithium ions charges are -1 and $+1$, respectively, the water molecule is represented by a flexible model [25,26] charged as -0.8476 for the oxygen and $+0.4238$ for each hydrogen atom [25–27]. These charges, whose values are defined by electronic unit, will be used to calculate the screened Coulomb potential. With this in mind, the aqueous electrolyte thermodynamic states liquid/glass will be contrasted with respect to pure water at room temperatures.

3 Results and discussions

3.1 Experimental versus computed partial correlation functions

It is more convenient to present the curves of the glass state, as it shows a better structural organization compared to the liquid state. Note that it is easy to use partial correlation functions equivalent to PDFs $H_{ij} = G_{ij} - 1$.

A comparison between the experimental and calculated PDFs by RMC with and without the energy constraint is displayed in Figure 1. All of the obtained results show good agreement and a clear concordance between calculated (by RMC and HRMC) and experiment PDFs. There is no discrepancy between RMC with or without the screened potential constraint and consequently, no conflict can be reported between the system studied and the introduced potential model. The used potential model is valid and thus can be used to calculate the structural properties and to describe the average correlations between the species in an aqueous electrolyte or a similar system.

3.2 Pair correlations water-water and water-ions

The main intermolecular correlations of the H_2O molecule are described through the radial pair distribution function oxygen-oxygen $g_{\text{OO}}(r)$ (see Fig. 2) for both the glassy (Fig. 2a) and the liquid (Fig. 2b) states, and through the angular correlation function; center-center $g_{\text{CC}}(r)$ (Fig. 2c). We can notice that they are accompanied by an artificial satellite peak (see arrows in Figs. 2a–2c). This can be due to the limited set of experimental data to only four PDFs and/or to the nonuniqueness problem. Use of the inter-atomic energy term penalizes against physically unrealistic local structure. The obtained results show a

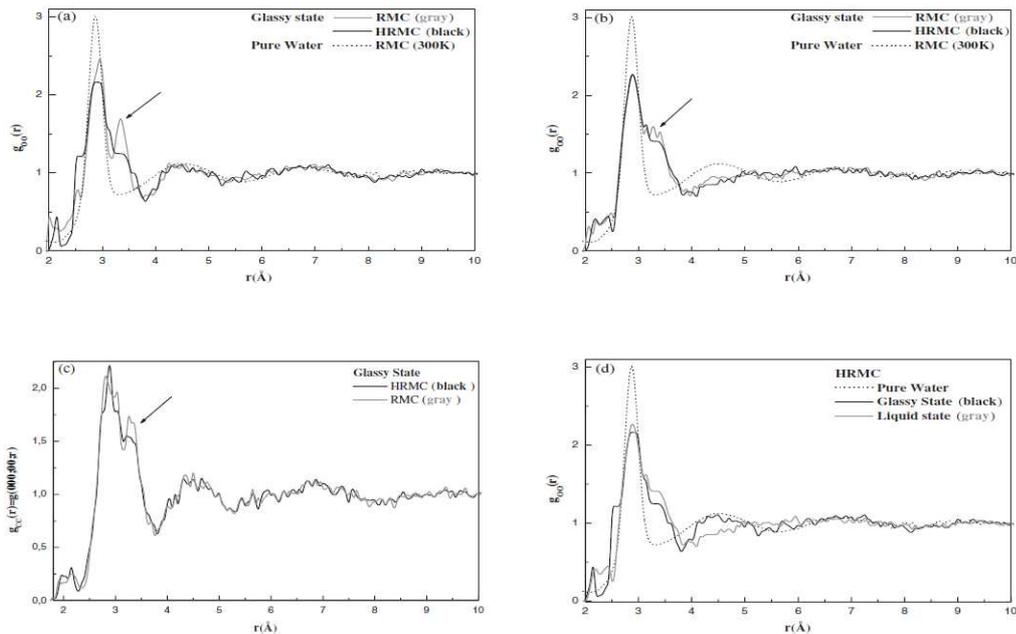


Fig. 2. (a), (b) and (d) Pair distribution functions $g_{OO}(r)$ at glassy and liquid states contrasted to the pure water at room temperature. (c) Center-center angular correlation function $g_{CC}(r)$. Artifacts in (a), (b) and (c) are marked by arrows.

significant improvement of $g_{OO}(r)$ with the quasi disappearance of the artifact peak located at 3.1 Å. Other artificial structures have also been corrected within the same process. In fact, the pair correlation functions of water-water and water-ions have been suitably smoothed where many other artifacts disappear.

On the other hand, the radial pair distribution functions between two atoms of the water molecule in its two thermodynamic states are compared to those of pure water (see Fig. 2d). The main peak of $g_{OO}(r)$ located at 2.98 Å is not affected by the presence of ions in the solution. The second peak situated at 4.4 Å shows an interesting behavior: In the glass state, the peak intensity oscillates with the same manner as in pure water, showing the presence of a significant order until 10 Å while no structure is visible in the liquid case. We can also estimate that the correlation distances of the peak and the corresponding coordination number for water and the glassy are practically the same.

The glass solution possesses a similar structure as the pure water at room temperature. It suggests that lattice hydrogen bond is reorganized in the glass. As the temperature decreases, the solution passes from a state where no meaningful order is observed to another state which is more ordered. This suggests that this structure is broken when the temperature increases. For the other functions, the first intra-molecular peak of both $g_{OH}(r)$ (Fig. 3a) and that of $g_{HH}(r)$ (Fig. 3b) are identical in the two thermo-

dynamic states, suggesting that the internal structure of the water molecule didn't change in any case. Hence, neither the state changes nor the presence of ions affect the well known structure of the water molecule. However, a small shift has been observed for the first and the second peaks of $g_{OH}(r)$ (situated at 0.8 Å and 2 Å respectively) in the solution with respect to pure water, probably due to the presence of ions. For the same reason the peak of the first and the second coordination in $g_{HH}(r)$ (located at 1.5 Å and 2.4 Å respectively) are raised in the pure water case. Otherwise, for the third coordination (situated at 3.7 Å), the peak of the solution is more intense. This is synonym of the greater role of the ions in the raising of the long-range order.

In the case of water-ions correlations, the $g_{O_i/H_i}(r)$ functions ($i = \text{Cl, Li}$) (see Fig. 4) show a relative more ordered structure for the chlorine-oxygen/hydrogen (Figs. 4a and 4c respectively) compared to the lithium-oxygen/hydrogen (Figs. 4b and 4d respectively). This can be assigned to the larger coherent scattering length in the Chlorine than in the Lithium as known in neutron experience. Finally, for the ion-ion pair distribution functions (see Fig. 5), compared to previous work [11,12], at the glassy state, in addition to the Cl-Li (Fig. 5b) features, the correlations of the Cl-Cl (Fig. 5a) and the Li-Li (Fig. 5c) are more visible and can be exploited in future work.

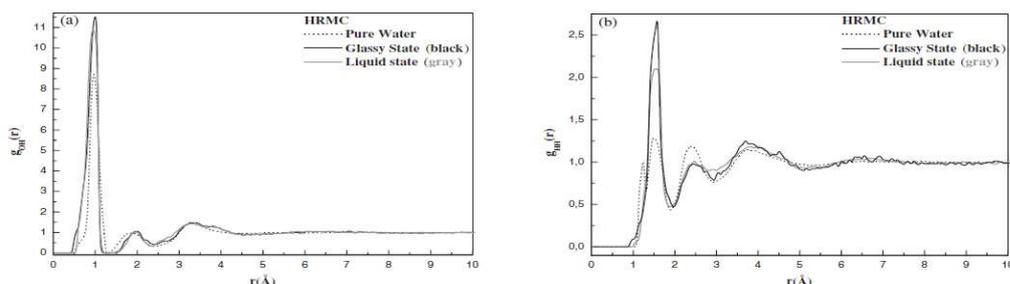


Fig. 3. Pair distribution functions water-water: (a) $g_{OH}(r)$, (b) $g_{HH}(r)$ at glassy and liquid state contrasted to the pure water at room temperature.

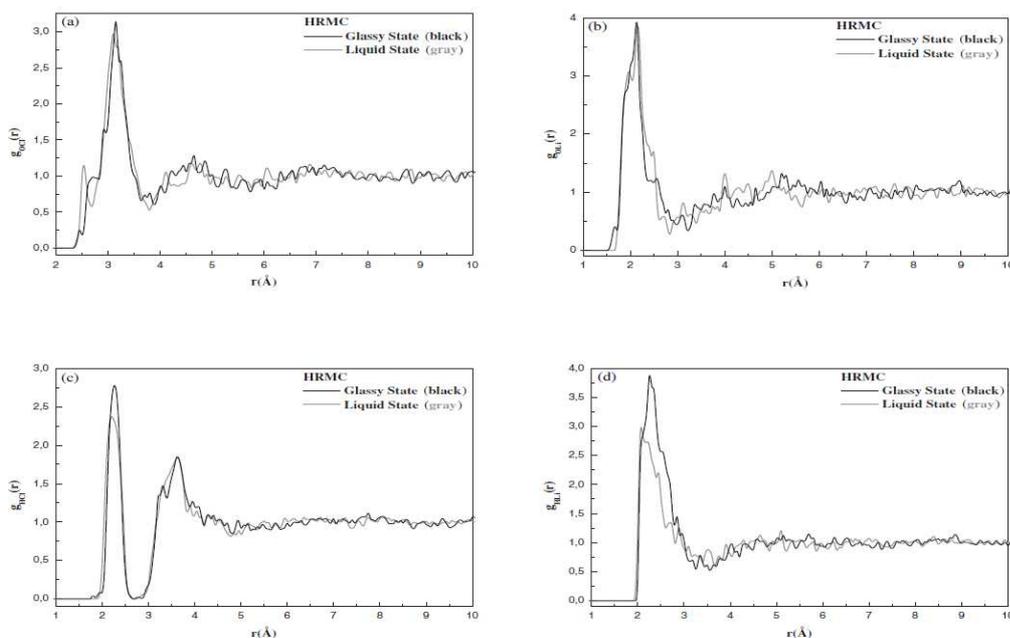


Fig. 4. Pair distribution functions, oxygen-ion: (a) $g_{OCl}(r)$, (b) $g_{OLi}(r)$ and hydrogen-ion: (c) $g_{HCl}(r)$, (d) $g_{HLi}(r)$ at glassy and liquid state.

4 Conclusion

Using the reverse Monte Carlo simulation for studying the $\text{LiCl6H}_2\text{O}$, allowed us to complete results of diffraction neutron by generating three-dimensional atomic configurations consistent with the experimental data and computing the ten pair distribution functions and more other structural information.

Obtained pair distribution functions include some unrealistic local features, due to the limited set of exper-

imental data and/or to the non-unique configuration of RMC.

By applying the HRMC simulation to the $\text{LiCl6H}_2\text{O}$, we have shown that considerable improvements for pair distribution functions are possible via the inclusion of the energy constraint into the RMC method. The use of the screened Coulomb potential provides visible corrections on artifacts and allows better smoothing to water correlations as well as ions correlations. The choice of the interaction model, as a function of the chemical and physical

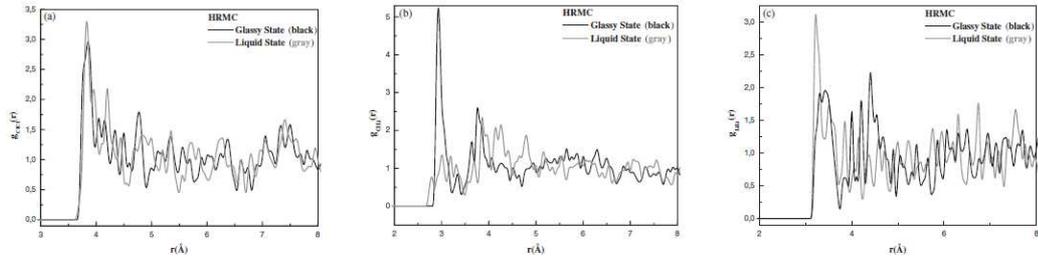


Fig. 5. Pair distribution function ion-ion $g_{ij}(r)$ ($i, j = Cl, Li$): (a) $g_{ClCl}(r)$, (b) $g_{ClLi}(r)$ and (c) $g_{LiLi}(r)$ at glassy and liquid state.

properties of atoms and molecules forming the system bring a meaningful improvement to the obtained results.

The HRMC simulation can be, at the same time, a useful test for defined interaction potential model used in conventional simulation methods as Monte Carlo and Molecular Dynamics and an efficient fit to the pair distribution curves.

References

- I. Harsányi, L. Temleitner, B. Beuneu, L. Pusztai, J. Mol. Liq. **165**, 94 (2012)
- I. Harsányi, Ph.A. Bopp, A. Vrhovšek, L. Pusztai, J. Mol. Liq. **158**, 61 (2011)
- K. Winkel, M. Seidl, T. Loerting, L.E. Bove, S. Imberti, V. Molinero, F. Bruni, R. Mancinelli, M.A. Ricci, J. Chem. Phys. **134**, 024515 (2011)
- I. Harsányi, L. Pusztai, J. Chem. Phys. **122**, 124512 (2005)
- M.V. Fedotova, R.D. Oparin, V.N. Trostin, J. Struct. Chem. **43**, 473 (2002)
- J.F. Jal, K. Soper, P. Carmona, J. Dupuy, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 551 (1991)
- J. Dupuy-Philon, J.F. Jal, B. Prvel, J. Mol. Liq. **64**, 13 (1995)
- B. Prvel, J.F. Jal, J. Dupuy-Philon, A.K. Soper, J. Chem. Phys. **103**, 1886 (1995)
- A. Aouizerat-Elarby, H. Dez, B. Prevel, J.F. Jal, J. Bert, J. Dupuy-Philon, J. Molec. Liq. **84**, 289 (2000)
- R.L. Mc Greevy, L. Pusztai, Molec. Simul. **1**, 359 (1988)
- M. Kotbi, H. Xu, Mol. Phys. **94**, 373 (1998)
- M. Kotbi, H. Xu, M. Habchi, Z. Dembahri, Phys Lett. A, **315**, 463 (2003)
- G. Opletal, T. Petersen, B. O'Malley, I. Snook, D.G. McCulloch, N.A. Marks, I. Yarovsky, Molec. Simul. **28**, 927 (2002)
- T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D.G. McCulloch, G. Opletal, Carbon **41**, 2403 (2003)
- G. Opletal, T.C. Petersen, D.G. McCulloch, I.K. Snook, I. Yarovsky, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 2605 (2005)
- J. Pikunic, C. Clinard, N. Cohaut, K.E. Gubbins, J.-M. Guet, R.J.-M. Pellenq, I. Rannou, J.N. Rouzaud, Langmuir **19**, 8565 (2003)
- R. Evans, Molec. Simul. **4**, 409 (1990)
- R.L. Mc Greevy, J. Cond. Matter **13**, R877 (2001)
- G. Opletal, T.C. Petersen, B. O'Malley, I.K. Snook, D.G. McCulloch, I. Yarovsky, Comput. Phys. Commun. **178**, 777 (2008)
- R.L. Mc Greevy, P. Zetterstrm, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **7**, 41 (2003)
- W.M. Bartczac, J. Kroh, M. Zapalowzki, K. Pernal, Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. **359**, 1539 (2009)
- N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. Chem. **21**, 1087 (1953)
- S. Phatisena, J. Sci. Soc. Thailand **13**, 221 (1987)
- M.R. Setare, S. Haidari, Phys. Scr. **81**, 065201 (2010)
- P. Bopp, G. Jancs, K. Heinzinger, Chem. Phys. Lett. **98**, 129 (1983)
- NATO Adv. Sci. Inst. Ser. C, Mathematical and Physical Science, edited by M.C. Bellissent-Funel, G.W. Neilson (Kluwer Academic, Dordrecht, 1986), Vol. 205
- R. Bellissent, C. Bergman, R. Ceolin, J.P. Gaspard, Phys. Rev. Lett. **59**, 661 (1987)

Annexe D

**M. Kotbi, H. Xu, M.Habchi, Z. Dembahri, Phys. Letters
A, 315, (2003) 463**

"Additional potential constraint in a reverse Monte Carlo (RMC) simulation"

Un travail réalisé par :

Mohammed Kotbi^{a,*}, Hong Xu^(b) Mohammed HABCHI^a, et Zohra Dembahri^c

^aDépartement de physique, LPM, Université A.B. Belkaid, BP.119 Tlemcen , Algérie,

^bDPM, Bat 203, Université Claude Bernard Lyon 1, Bd 11 Nov. 1918, 69622 Villeurbanne,
France,

^cDépartement de Chimie, LPM, Université A.B. Belkaid, BP.119 Tlemcen, Algérie,

Journal : **Physics Letters A** *

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Physics Letters A 315 (2003) 463–466

PHYSICS LETTERS A

www.elsevier.com/locate/pla

Additional potential constraint in a reverse Monte Carlo (RMC) simulation

Mohammed Kotbi^{a,*}, Hong Xu^b, Mohammed Habchi^a, Zohra Dembahri^c

^a Department of Physical, LPM, A.B. Belkaid University, B.P.119 Tlemcen, Algeria

^b DPM, Bat 203, Université Claude Bernard Lyon 1, Bd 11 Nov. 1918, 69622 Villeurbanne, France

^c Department of Chemistry, LPM, A.B. Belkaid University, B.P.119 Tlemcen, Algeria

Received 17 February 2003; received in revised form 23 June 2003; accepted 25 June 2003

Communicated by V.M. Agranovich

Abstract

A recent simulation method called reverse Monte Carlo (RMC) applicable without interaction potential is used to study the aqueous electrolyte system LiCl–6H₂O. Artifacts are appeared in some pair distribution functions particularly a small pick near the first coordination of $g_{OO}(r)$ and also near the $g_{OCl}(r)$ one. One try to remedy for that artifact with introducing a specified potential for the oxygen atoms and a Coulomb potential for the rest of the atomic species. An improvement in the first coordination of this function is noticed suggesting a useful test of an interaction potential model for classical methods as Monte Carlo (MC) and molecular dynamic (MD).

© 2003 Published by Elsevier B. V.

Keywords: Potential constraint; RMC simulation; LiCl–6H₂O

By a structural modelisation, the aqueous electrolyte of type LiCl–6H₂O is studied. This system presents the property of forming a glass in passing via the metastable state *supermelt* when the temperature decreases. The method of simulation called reverse Monte Carlo or RMC [1] presents the interest being applicable without specifying interactions (interatomic and/or intermolecular). It describes a tridimensional system on the atomic level based on the available experimental data and some geometric criteria's. Instead of introducing the interaction potential

as in the classical methods (MD, MC), one computes a parameter χ^2 representing the difference between the calculated structure function and that are of the experiment. The parameter χ^2 is expressed as:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2 / 2\sigma^2(r_i),$$

where e_i is the difference between the structure function calculated by RMC and the experimental one at the distance r_i and $\sigma(r_i)$ is the standard deviation supposed uniform via the distance variation. Some experimental results obtained by the neutrons scattering experiment and the technique of isotopic substitution could be used [2,3]. In order to improve

* Corresponding author.

E-mail address: m_kotbi_dz@yahoo.com (M. Kotbi).

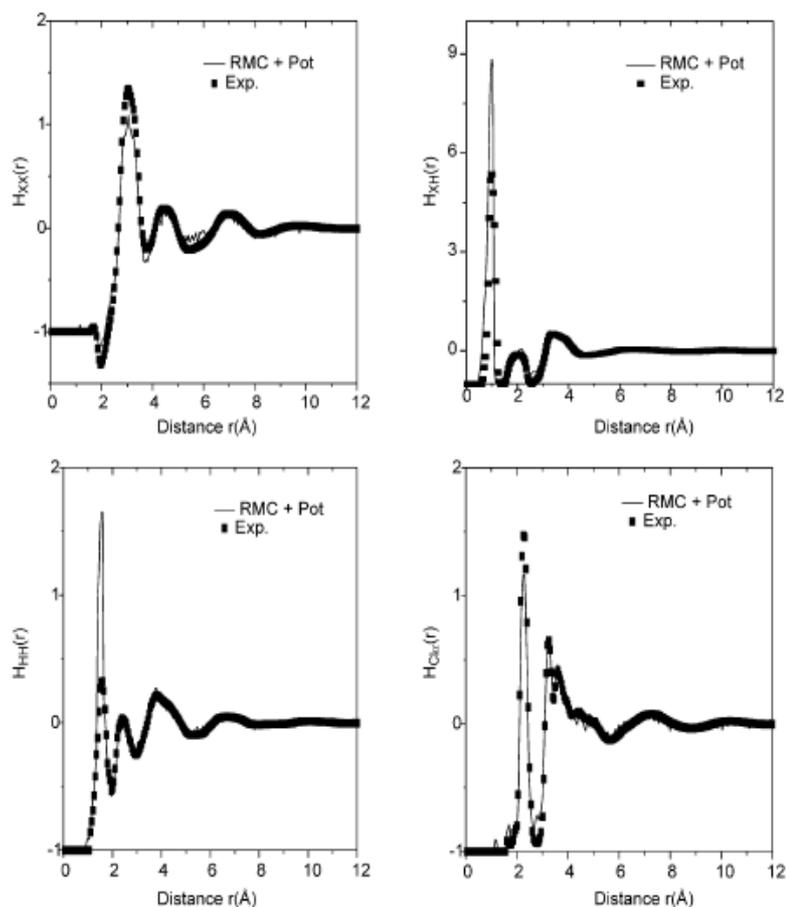


Fig. 1. RMC with potential constraint and experimental: partial distribution functions $G_{lm}(\gamma)$ of LiCl-6H₂O in the glassy state: correlation functions are represented $H_{lm}(\gamma) = G_{lm}(\gamma) - 1$ with the indices l, m are X (any of species different to hydrogen one), O, H, Cl, Li.

the results obtained in RMC [4], one could introduce an additional constraint as a potential of interaction with a weight parameter chosen in our case to be 0.5. Then the parameter χ^2 is written as:

$$\chi^2 \rightarrow \sum_l \sum_i \left\{ \left[G_l^{\text{EXP}}(r_i) - G_l^{\text{RMC}}(r_i) \right]^2 / 2\sigma^2 \right\} + w \cdot U / k_B T.$$

We studied the structure of LiCl-6H₂O using the RMC with four functions taken from the experimental partial distribution functions. With some pair functions directly calculated, one could determined characteristic parameters as coordination numbers, correlation distances and compare the thermodynamic states of the aqueous electrolyte liquid/glass/super melt with respect to the pure water at the ambient temperature. Ar-

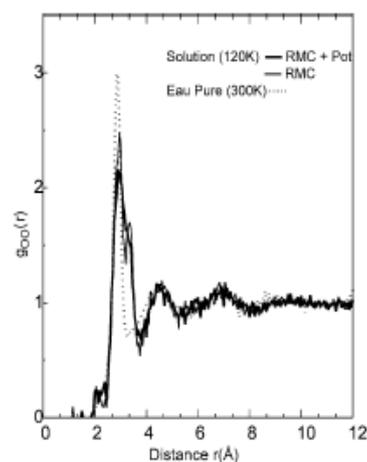


Fig. 2. RMC with and without potential constraint: pair distribution function $g_{OO}(\gamma)$ of LiCl-6H₂O in the glassy state and pure water at room temperature.

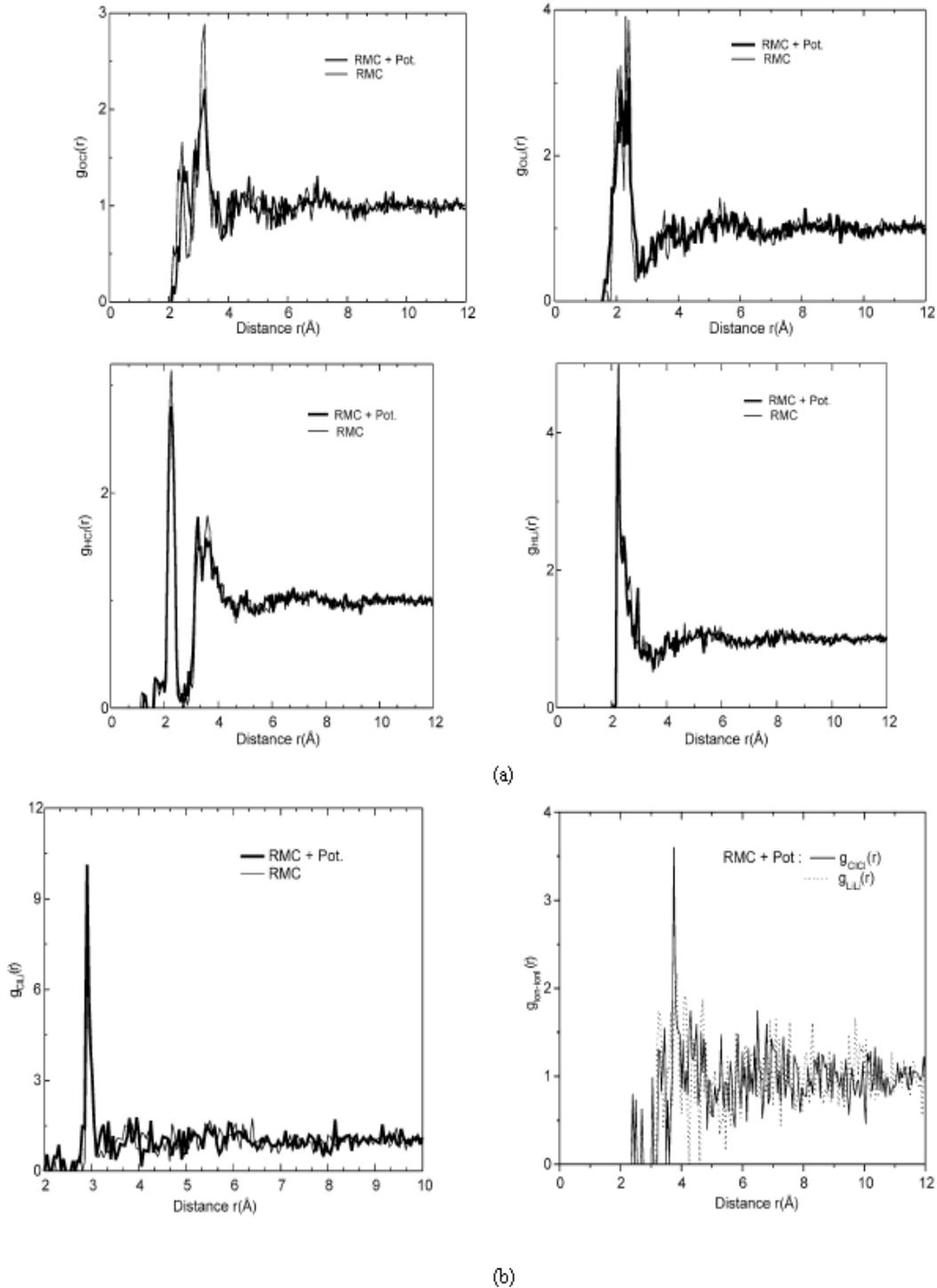


Fig. 3. RMC with and without potential constraint: pair distribution function ion–oxygen $g_{OCl}(r)$, $g_{OLi}(r)$, ion–hydrogen $g_{HCl}(r)$, $g_{HLi}(r)$ (a) and ion–ion $g_{CLi}(r)$, $g_{ClCl}(r)$, $g_{LLi}(r)$ (b) of LiCl–6H₂O in glassy state.

defects appeared in some curves representing the functions of radial distribution (FDR) $g_{ij}(r)$ ($i, j = O, H, Li_+, Cl_-$). To remedy for these artifacts, we intro-

duced for a first time, a Coulomb potential for all the species atomic of the solution [5,6]. In another case, a potential of Lenard–Jones added to Coulomb one was

used for the oxygen atomic and written as:

$$u_{OO} = k\alpha_{OO}^2 e^2 / r_{OO} + 4\epsilon_{OO} [(\sigma_{OO}/r_{OO})^{12} - (\sigma_{OO}/r_{OO})^6],$$

where α_{OO} is the oxygen charge fraction, $\epsilon_{OO}/k_B = 78.2$ K and $\sigma_{OO} = 3.166$ Å are the usual Lenard–Jones potential parameters.

In the first case, the water molecule is represented by some partial charge such as -0.8476 for the oxygen and $+0.4238$ electronic units for each hydrogen atoms [5,6]. The obtained results show a significant improvement of $g_{OO}(r)$, which shows an artificial peak, which was a distance 3.1 Å. This becomes less deep but stays still visible. Another artifact at 2.3 Å was observed before introducing the constraint to $g_{ClO}(r)$ disappeared and the first minimum $g_{LiO}(r)$ improved making the first coordination at 2.1 Å better marked. For the second model of interaction introduced, one also obtains that the calculated partial distribution functions curves and the experimental ones are in good agreement at this time level of computation. One can observe (Fig. 1) the partial correlation functions (PCF) $H_{ij}(r) = G_{kl}(r) - 1$ instead of partial distribution functions $G_{kl}(r)$ where k, l designate the atom X different to H , equal to O, Cl, Li, respectively. Configurations compatible with these data are generated as shown within the result. Then the calculated partial functions and the experimental ones show a net concordance and so there is no mismatch between RMC without or with potential constraint. So there is no conflict between the method used in our study and the constraint of potential introduced. The peak accompanying the top of $g_{OO}(r)$ has a tendency to disappear noting a slight shift to larger distances r (Fig. 2). One can make the same remark concerning the curve $g_{OCl}(r)$ RDF functions (Fig. 3), no noticeable change with respect to the previous case was observed. One observes once again the dependence of the lithium-hydrogen RDF with re-

spect to the ion chlorine one. The chlorine-hydrogen curves show a well-marked first and second coordination at 2.5 and 3.8 Å, respectively. The curves correspondent to the ions seem to show a slight structure at the first coordination level and dependent strongly on their respective closest approach distances. In conclusion the RMC method allows exploring a certain number of structural features of the system based on experimental data limited to four partial distribution functions (PDF). The results one obtains could include some artifacts. To remedy for this, we could make a propose choice of potential. One must take into account the mismatch between the interaction potential between charges and the method of RMC simulation based on experimental data. So following the atomic or molecular species in presence, introducing a potential like additional constraint in the RMC simulation, one could obtain some better results. Consequently, we could suggest that the choice of the interaction model as a function of atomic or molecular properties forming the system could bring a meaningful improvement to the results. It suggests a useful test for a defined interaction potential model used for conventional simulation methods as Monte Carlo (MC) and molecular dynamic (MD).

References

- [1] R.L. Mc Greevy, M.A. Howe, J.D. Wicks, RMCA Version 3, A General Purpose Reverse Monte Carlo Code, October 1993.
- [2] J.F. Jal, K. Soper, P. Carmona, J. Dupuy, J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991) 551.
- [3] B. Prével, J.F. Jal, J. Dupuy-Philon, A.K. Soper, J. Chem. Phys. 103 (1995) 1836.
- [4] M. Kotbi, H. Xu, Mol. Phys. 98 (2) (1998) 373.
- [5] M.-C. Bellissent-Funel, G.W. Neilson (Eds.), NATO Adv. Sci. Inst. Ser. C, Mathematical and Physical Science, Vol. 205, Kluwer Academic, Dordrecht, 1986.
- [6] P. Bopp, G. Jancsó, K. Heinzinger, Phys. Chem. Lett. 98 (2) (1983) 129.

Résumé

Les verres de fluorures de métaux de transition 3d. Ils sont promus au rang des matériaux nobles pour applications fines, hautement spécialisées en techniques électronique ou optique. Ces verres rentrent dans la catégorie des verres de réseaux. Ce sont des systèmes plus complexes nécessitant plusieurs méthodes de caractérisations.

Il est probable que certains phénomènes ou propriétés des verres découlent de la présence de motifs ou entités structurales particulières du réseau vitreux. Ces entités structurales résultent soit de l'expérience, soit de la simulation numérique ou d'une combinaison entre eux.

La présente thèse a été dédiée à l'étude structurale du $BaMn(Fe/V)F_7$ par simulation RMC, en se basant sur les données expérimentales disponibles, et des contraintes géométriques. Cette simulation a libéré des informations structurales importantes à l'image de la bonne reproduction des résultats de la diffusion neutronique au niveau des fonctions de corrélations totales $H(r)$, ainsi qu'à la représentation des différentes fonctions de distribution de paire individuelle $g(r)$. Ces derniers ont été accompagnés de structures non physiques.

L'hybridation de la RMC par une contrainte énergétique assurée par un potentiel combiné a fait l'objet de la seconde partie de simulation, elle est dite la simulation HRMC. Cette modélisation a apportée des corrections structurales en éliminant un grand nombre de structures non physique au niveau des $g(r)$, toute en gardant la stabilité du système étudié. Nous pouvons conclure que le choix du potentiel appliqué est valide, et qui peut être utilisé pour la modélisation et l'étude des matériaux similaires à le notre. Nous retenons aussi que la méthode HRMC constitue un bon test pour les potentiels, afin de les utiliser dans les méthodes classiques.

Abstract

The fluoride glasses of 3d transition metals are promoted to the rank of noble materials for thin applications highly specialized in electronic or optical technologies. These glasses fall into the category of glasses networks. These are more complex systems requiring several characterization methods.

It is likely that certain phenomena or properties of glasses resulting from the presence of specific patterns or structural units of the glass network. These structural features result either from experience or from numerical simulation or a combination between them.

This thesis was dedicated to the structural study of $BaMn(Fe / V)F_7$ by the RMC simulation, based on the available experimental data, and geometric constraints. This simulation has released important structural information in the image of the good reproduction of neutron scattering results at the total correlation functions $H(r)$, and the representation of the different distribution functions of individual pair $g(r)$. These were accompanied by non-physical structures.

Hybridization of the RMC by insuring of a combined potential energy constraint has been the subject of the second part of simulation: it is called the simulation HRMC. This modeling has made structural adjustments by eliminating a large number of non-physical structures in the $g(r)$, all in keeping the stability of the system studied. We can conclude that the choice of the applied potential is valid and can be used for modeling and study of materials similar to ours. We also suggest that the HRMC method could be useful as a tool for testing the interaction potential models, as well as for conventional methods.

ملخص

بلورات الفلورايد من المعادن التي تمر بمرحلة انتقالية 3d ، إذ يتم الترويج لها إلى رتبة المواد النبية للتطبيقات ذات درجة عالية من التخصص في التكنولوجيا الإلكترونية أو الضوئية. والتي تنتمي إلى فئة شبكات البلورات. إنها أنظمة أكثر تعقيداً وتتطلب عدة طرق للتوصيف. من المرجح أن بعض الظواهر وخصائص البلورات ناتجة عن وجود أنماط معينة أو وحدات هيكلية لشبكات البلورات هذه الميزات الهيكلية تعرف إما عن طريق التجربة أو المحاكاة العددية أو مزيج بينهما.

خصصت هذه الأطروحة إلى الدراسة الهيكلية للمركب $BaMn(Fe / V)F_7$ عن طريق المحاكاة RMC وهذا استناداً للبيانات التجريبية المتوفرة ، والقيود الهندسية.

اصدرت هذه المحاكاة معلومات هيكلية هامة على غرار نتائج تشتت النيوترونات في وظائف ارتباط المجموع $H(r)$ ، وتمثيل مختلف دوال التوزيع الخاصة ب الزوج - الفردية $g(r)$ ، وقد روفقت بهيكل غير فيزيائية .

وفد تم التطرق لتجهين المحاكاة RMC عن طريق طاقة كامنة في الجزء الثاني من المحاكاة التي يطلق عليها اسم المحاكاة RMC H حيث تمت اجراء تعديلات هيكلية من خلال القضاء على عدد كبير من الهياكل الغير الفيزيائية على مستوى $g(r)$ وع الحفاظ على استقرار النظام المدروس .

يمكننا استنتاج مدى صلاحية هذه الطاقة الكامنة ومدى فعاليتها في نمذجة ودراسة مواد ماثلة للمركب المدروس كما يمكننا ان نستنتج ايضا ان المحاكاة H RMC هو اختبار جيد للطاقات الكامنة بغية استخدامها في الطرق التقليدية .