

Présentée par : Mohammed HABCHI

27 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 Mohammed HABCHI

Sur le Thème

**Simulation Reverse Monte Carlo Hybride (HRMC) pour une  
Correction Structurale de l'Electrolyte Aqueux  $\text{LiClO}_4$**

**Soutenu publiquement le 12/06/2013, devant le Jury composé de :**

<b>Président</b>	Mustapha BENMOUNA	Professeur	U. Tlemcen
<b>Directeur de thèse</b>	Mohammed KOTBI	Professeur	U. Tlemcen
<b>Examineurs</b>	Oukacha ABBES	Professeur	U. Saida
	Abdelhak BOUSSAÏD	Maitre de conférences A	U. Tlemcen
	Boumediène LASRI	Maitre de Conférences A	U. Saida
	Boumediène DALI YOUCEF	Maitre de Conférences A	U. Tlemcen

# Dédicace

Je dédie la présente thèse

À mes *Parents* et mes beaux *Parents*

À ma *Femme* et mes adorés *CHIRAZ, ADEL* et *IYAD*

À mes *Frères*

*à tous ceux qui utilisent la science pour le bien et la prospérité des humains*



# Remerciements

*Louange à **Allah** le tout Puissant, que sa grandeur est exalté. Je le loue sans cesse, c'est à lui que revient cette réussite et sans son aide je n'aurai jamais achevé la rédaction de cette thèse*

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à mon Directeur de thèse, le Professeur **M. KOTBI**, pour ses conseils précieux et attentionnés. Ses compétences scientifiques m'ont beaucoup aidé pour l'élaboration du présent travail.

Je remercie le Professeur **M. BENMOUNA**, auquel je dois un grand respect, d'avoir accepté d'assurer la présidence du jury de thèse.

Mes remerciements les plus sincères vont aux examinateurs, Messieurs **B. LASRI**, **O. ABBES**, **B. DALI YOUCEF**, **A. BOUSSAID** auxquels j'adresse l'expression de ma profonde gratitude, les remerciant d'avoir accepté d'examiner le contenu de cette thèse.

Sans nul doute, mes plus vifs remerciements vont à **S. M. MESLI**. Il a fait preuve à mon égard d'un soutien sans égale, il a su entretenir mon appétit par de nombreuses et passionnantes discussions scientifiques.

Trois Collègues, amis et frères, qui m'ont beaucoup aidé dans la rédaction de la publication et de la thèse. Un grand remerciement à **H. KHALFOUN**, **R. BENALLAL** et **S. M. KHEFIF**

Je remercie enfin mes **PARENTS** pour leur soutien sans faille. Pour terminer cette liste, merci à celle qui m'a accompagné durant toute la période des travaux de thèse, je serai sans cesse reconnaissant à ma **FEMME** pour son soutien moral et pour sa présence permanente à mes côtés.



# Table des matières

DÉDICACE	i
REMERCIEMENTS	iii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
<b>1 CARACÉRISATION DES SOLUTIONS AQUEUSES</b>	<b>3</b>
1.1 Qu'est ce qu'un Électrolyte? . . . . .	3
1.2 Caractérisation des Matériaux Désordonnés . . . . .	5
1.2.1 Description du formalisme . . . . .	6
1.2.2 Diffusion des <i>Neutrons</i> et des <i>Rayons X</i> . . . . .	13
1.3 La Structure des Solutions Aqueuses . . . . .	17
1.3.1 La structure du solvant . . . . .	18
1.3.2 La structure soluté-solvant . . . . .	24
Bibliographie . . . . .	27
<b>2 MÉCANIQUE STATISTIQUE ET SIMULATIONS NUMÉRIQUES</b>	<b>29</b>
Introduction . . . . .	29
2.1 Les ensembles de la mécanique statistique . . . . .	30
2.1.1 Ensemble microcanonique $NVE$ . . . . .	30
2.1.2 Ensemble canonique $NVT$ . . . . .	31
2.1.3 Ensemble grand-canonique $\mu VT$ . . . . .	32
2.2 Simulations numériques . . . . .	32
2.2.1 Les potentiels d'interactions . . . . .	34
2.2.2 La Dynamique Moléculaire . . . . .	36
2.2.3 Les méthodes de Monte Carlo . . . . .	37

2.2.4	Comparaison des méthodes classiques . . . . .	40
2.2.5	Limitations des méthodes classiques . . . . .	41
	Bibliographie . . . . .	41
<b>3</b>	<b>LA MODÉLISATION REVERSE MONTE CARLO (RMC)</b>	<b>43</b>
	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
<b>4</b>	<b>MODÉLISATION STRUCTURALE DU <math>\text{LiCl}_6\text{H}_2\text{O}</math> PAR LA HRMC</b>	<b>69</b>
	Introduction . . . . .	69
4.1	Présentation du Système Étudié . . . . .	70
4.2	Caractérisation Structurale . . . . .	71
4.3	Détails de la Simulation HRMC . . . . .	74
4.3.1	Paramètres structuraux du système microscopique . . . . .	74
4.3.2	Élaboration de la configuration initiale . . . . .	75
4.3.3	Déroulement de la simulation HRMC . . . . .	76
4.4	Résultats et Discussions . . . . .	78
4.4.1	Fonctions de distribution partielles . . . . .	79
4.4.2	Fonctions de distribution de paire . . . . .	80
	Conclusion . . . . .	85
	Bibliographie . . . . .	86

CONCLUSION	90
Annexe A	91
S.M. Mesli, M. Habchi, M. Kotbi, H. Xu, Cond. Matter Phys.,16, (2013) 13602 :1-8	91
Annexe B	99
M. Habchi, S.M. Mesli, M. Kotbi and H. Xu, Eur. Phys. J. B, 85 (2012) 255	99
Annexe C	107
M. Kotbi, H. Xu, M.Habchi, Z. Dembahri, Phys. Letters A, 315, (2003) 463	107



# Table des figures

1.1	Un ion sodium $\text{Na}^+$ solvaté par des molécules d'eau. . . . .	5
1.2	Fonction de distribution de paire Hydrogène-Hydrogène $g_{\text{HH}}(r)$ pour l'électrolyte aqueux $\text{LiCl6H}_2\text{O}$ dans les deux états thermodynamiques liquide et vitreux, et pour l'eau pure à la température ambiante [1]. . . . .	7
1.3	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 [2]. . . . .	10
1.4	Facteur de structure $S(q)$ pour différents matériaux. Le $S(q)$ pour un gaz est dans le cas $\rho$ tend vers 0. . . . .	11
1.5	Représentation schématique d'une expérience de diffraction de Neutrons ou de Rayons X . . . . .	13
1.6	Les grandeurs relatives des longueurs de diffusion $b$ pour les Neutrons et $f(Q)$ pour les Rayons X. D'après Bacon [8] . . . . .	14
1.7	Le facteur de forme moléculaire, $F^{\text{intra}}(Q) = S^{\text{intra}}(Q) - 1$ , calculé pour l'eau normale et l'eau lourde [12]. . . . .	21
1.8	(a) Fonctions de distribution de paires partielles de l'eau pure obtenues par la méthode EPSR à partir de mesures de diffraction neutronique avec faisceau incident monochromatique avec $\lambda=0.966\text{\AA}$ (points) et mesuré en temps-de- vol (courbes) [19], (b) Représentation de la relation entre la structure locale de l'eau et les pics dans les $g_{\alpha\beta}(r)$ [20], (c) Graphiques de contours de la fonction de densité spatiale de l'eau autour de l'eau dans l'eau pure montrant la première et la deuxième sphère de coordination [20]. . . . .	22

1.9	Fonctions de différence de premier ordre, $H_{\text{Ni}}(r)$ et $H_{\text{Cl}}(r)$ , pour des solutions $2.0 \text{ mol/kg}^{-1}$ en $\text{NiCl}_2$ dans le $\text{D}_2\text{O}$ [16]. Les droites en pointillés représentent la valeur de $H(r)$ calculée en dessous d'une distance d'approche physiquement raisonnable. Les dessins montrent comment les pics dans $H_{\text{Ni}}(r)$ et $G_{\text{Cl}}(r)$ correspondent à des distances ion-O et ion-H dans la première sphère d'hydratation des deux ions. . . . .	25
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 ( $\text{SiO}_2$ 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 $\text{ND}_4\text{Cl}$ [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 $(r, \theta, \varphi)$ 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	Fonctions de distribution Partielles $G_{ij}(r)$ du $\text{LiCl}_6\text{H}_2\text{O}$ à l'état vitreux : représentées par leurs fonctions équivalentes $H_{ij}(r) = G_{ij}(r) - 1$ , $X$ représente toutes les espèces atomiques, sauf l'Hydrogène, tandis que $\text{Cl}\alpha$ représente les corrélations entre un Cl et toutes les autres espèces. . . . .	79

4.2	(a),(b) et (d) fonctions de distribution de paire $g_{OO}(r)$ aux états vitreux et liquide comparées à celle de l'eau pure à la température ambiante. (c) fonction de corrélation Centre-centre $g_{CC}(r)$ . Les artéfacts dans (a), (b) et (c) sont marqués par des flèches . . . . .	81
4.3	fonctions de distribution de paire Eau-eau : (a) $g_{OH}(r)$ , (b) $g_{HH}(r)$ aux états vitreux et liquide comparées à celle de l'eau pure à la température ambiante.	82
4.4	fonctions de distribution de paire, Oxygène-Ions : (a) $g_{OCl}(r)$ , (b) $g_{OLi}(r)$ et Hydrogen-Ion : (c) $g_{HCl}(r)$ , (d) $g_{HLi}(r)$ aux états vitreux et liquide . . . . .	83
4.5	fonctions de distribution de paire Ion-Ion $g_{ij}(r)$ ( $i, j = Cl, Li$ ) : (a) $g_{ClCl}(r)$ , (b) $g_{CLi}(r)$ et (c) $g_{LiLi}(r)$ aux états vitreux et liquide. . . . .	84



# Liste des tableaux

1.1	Les abondances naturelles, longueurs de diffusion neutroniques et sections croisées cohérentes et incohérentes des plus importants isotopes de l'Hydrogène et de l'Oxygène [9]. . . . .	19
1.2	Les paramètres structuraux (distances moyennes et nombres de coordination) des premières sphères d'hydratation du $\text{Ni}^{2+}$ et du $\text{Cl}^-$ obtenus par des différences de premier ordre pour une solution $2.0 \text{ mol kg}^{-1}$ en $\text{NiCl}_2$ dans le $\text{D}_2\text{O}$ [16, 22] . . . . .	27
4.1	$N_i$ indique le nombre d'atomes de l'espèce $i$ ( $i = \text{O}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Li}$ ), $\rho$ la densité atomique totale et $L$ la longueur de la boîte de simulation et $T$ la température du système. . . . .	75
4.2	$s_{ij}(\text{\AA})$ distances d'approche minimum entre les paires atomiques, $s_{ij}^{(0)}(\text{\AA})$ sont utilisées pour obtenir un fluide de sphères dures avant d'introduire les données expérimentales . . . . .	76
4.3	fractions de charges partielles en unité de charge de l'électron $e$ attribuées aux espèces atomiques $i$ constituant la solution. . . . .	78



# Introduction Générale

La détermination des propriétés physiques des matériaux est intimement liée à leur structure atomique; l'obtention de résultats expérimentaux de la structure et l'élaboration de modèles structuraux fondés sur ces données sont fondamentales pour l'analyse et l'étude de la matière condensée. Pendant une grande partie du vingtième 20<sup>ème</sup> siècle l'accent a été mis sur les matériaux cristallins et de nombreuses méthodes ont été développées afin d'élaborer ou d'affiner des modèles de la structure moyenne (dans le temps) des cristaux à partir des données expérimentales. En revanche, la compréhension de la structure des matériaux non-cristallins (ex. les liquides, les verres et les polymères), dont l'importance technologique est souvent plus importante de celle des matériaux cristallins, reste encore relativement primitive et peu de méthodes de modélisation structurale ont été développées. La technique de simulation Reverse Monte Carlo est venue pour faire face aux difficultés et aux inconvénients des méthodes classiques, elle présente une souplesse d'utilisation en se basant sur les données expérimentales.

Le système étudié dans le cadre de cette thèse, est un électrolyte aqueux  $\text{LiCl}6\text{H}_2\text{O}$ . On se propose d'observer sa structure en utilisant la simulation Reverse Monte Carlo Hybride. L'une des caractéristiques du  $\text{LiCl}$  en solution, donnant un grand intérêt en physique de l'état de la matière, est la formation d'un verre sans cristallisation (en passant par un état surfondu) en diminuant sa température. Ce système justifie une analyse théorique en complément des données expérimentales.

Les solutions de Chlorure de Lithium, dans leurs différents états thermodynamiques et à différentes concentrations, ont fait l'objet d'étude de nombreux papiers depuis des décennies et jusqu'à nos jours.

Ce qui suit est un petit enchaînement historique des travaux traitants le LiCl en solution aqueuse.

Henry S. Franck and Wen-Yang Wen, Dpt of Chem, Univ of Pittsburgh, Pennsylvania, USA, (1957), Loren G. Hepler, Revue canadienne de chimie, (1969), Harry B. Gray et al, J. Am. Chem. Soc. (1971), A.H. Narten et al, J. Chem. Phys. (1973), A.P. Copestake et al, J. Phys. C : Solid State Phys. (1985), K. Yamanaka et al, J. Phys. Chem. (1993), N.J. Tao et al, Phys. Rev. A (1991), S. Ansell et al, J. phys. Condensed matter, (1997), M. Kotbi and H. Xu, Mol. Phys., (1998), S. Ansell and G.W. Neilson, Chem. Phys., (2000), M. Kotbi et al, Phys. Letters A, (2003), I. Harsányi and L. Pusztai, J. Chem. Phys., (2005), S. Bouazizi, J. Mol. Stru., (2007), K. Winkel et al, The J. chem. phys, (2011), I. Harsányi and L. Pusztai, J. Chem. Phys. (2012), M. Habchi et al, The Eur. Phys. J. B, (2012).

L'intitulé de cette thèse est : Simulation Reverse Monte Carlo Hybride (HRMC) pour une Correction Structurale de l'Électrolyte Aqueux LiCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O. Les objectifs principaux du présent travail se résument en deux points ;

- ▷ Pallier les problèmes, de la non-unicité des modèles RMC et des artéfacts accompagnant les coordinences.
- ▷ Donner un aspect thermodynamique aux modèles RMC.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique portant sur la structure des solutions aqueuses et leurs caractérisations expérimentales : on insistera principalement sur les expériences de diffusion.

Un passage en revue de la mécanique statistique et la simulation numérique constituera l'objet du second chapitre. On y expose les ensembles de la mécanique statistique et les techniques de simulation classiques tributaires d'un modèle d'interaction.

Ce travail de thèse étant une étude structurale utilisant la méthode HRMC qui est à la base une simulation RMC. Les détails sur la méthode RMC, ses variations, les méthodes connexes et la HRMC seront décrits dans le troisième chapitre.

Enfin, le quatrième chapitre présentera la modélisation structurale de l'électrolyte aqueux LiCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O. Ce dernier chapitre s'articulera sur deux parties essentielles ; la première sera réservée à la présentation du système étudié et aux détails de la simulation HRMC, la seconde sera consacrée aux résultats et discussions.

# Chapitre 1

## CARACÉRISATION DES SOLUTIONS AQUEUSES

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Qu'est ce qu'un Électrolyte ? . . . . .</b>	<b>3</b>
<b>1.2</b>	<b>Caractérisation des Matériaux Désordonnés . . . . .</b>	<b>5</b>
1.2.1	Description du formalisme . . . . .	6
1.2.2	Diffusion des <i>Neutrons</i> et des <i>Rayons X</i> . . . . .	13
<b>1.3</b>	<b>La Structure des Solutions Aqueuses . . . . .</b>	<b>17</b>
1.3.1	La structure du solvant . . . . .	18
1.3.2	La structure soluté-solvant . . . . .	24
	<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>27</b>

---

### 1.1 Qu'est ce qu'un Électrolyte ?

Les électrolytes jouent un rôle très important dans l'industrie chimique, ils sont utiles dans des domaines de science et de technologie très variés tels que les procédés de cristallisation, le contrôle de la pollution des eaux, les effets *salting-in* et *salting-out* dans l'extraction et la distillation.

Certains électrolytes sont dits naturels. En effet, certains électrolytes sont présents dans le réseau sanguin. On parle alors d'électrolytes sanguins. D'autres sont présents dans la sueur, car elle contient des éléments électrolytiques, comme le potassium. Les électrolytes jouent

un rôle très important dans notre organisme, ils en assurent le bon fonctionnement. Chacun de ces électrolytes a une fonction distincte et se retrouve à différents endroits, tels que le plasma sanguin ou le liquide interstitiel qui englobe les cellules et qui constitue le liquide extra-cellulaire.

**Un électrolyte** est une substance conductrice, car elle contient des ions mobiles. Il existe des électrolytes **liquides** et d'autres **solides**. Les électrolytes liquides sont les électrolytes aqueux dans lesquels les ions proviennent d'un sel soluble et les sels fondus qui ne sont constitués que d'ions. Les électrolytes solides sont des cristaux dans lesquels certains ions sont mobiles ou des polymères comme ceux utilisés dans les membranes échangeuses d'ions.

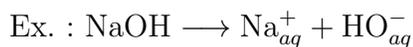
Par exemple : le sel de table (chlorure de sodium, NaCl) qui se dissocie en ions, lorsqu'il est solubilisé dans l'eau. Une substance non-électrolyte ne conduit pas le courant électrique une fois dissoute dans l'eau. Par exemple : le sucre (comme le glucose) ne se dissocie pas en ions une fois solubilisé dans l'eau. Un courant est ainsi généré lorsqu'une charge est en mouvement. Traditionnellement l'électricité est générée par le mouvement des électrons. Le même principe s'applique ici, mais au lieu d'avoir des électrons en mouvement, ce sont des ions.

La théorie du phénomène de dissociation électrolytique, a été formulée par Svante August Arrhenius en 1887 puis perfectionnée par Peter Debye et Erich Hückel, qui explique la conductibilité électrolytique. Cette théorie fut complétée par Gilbert Newton Lewis. La dissolution d'un électrolyte dans l'eau se déroule en trois étapes :

### 1. **La dissociation**

Les molécules d'eau affaiblissent les interactions entre les ions du cristal ionique qui se désagrège. Selon le taux de dissociation, on distingue deux type d'électrolytes

**Électrolyte fort** il s'ionise (se dissocie) presque totalement dans l'eau. La solution elle-même porte le nom d'électrolyte fort.



Les acides forts (chlorhydrique, sulfurique, nitrique...) sont aussi entièrement dissociés.

**Électrolyte faible** Un électrolyte faible est une substance qui se dissocie partiellement dans l'eau. La solution elle-même porte le nom d'électrolyte faible.



### 2. *La solvation*

Les ions s'entourent de molécules d'eau (Figure 1.1). Quand un ion est hydraté, on lui rajoute l'indice (*aq*) à la fin de la formule.

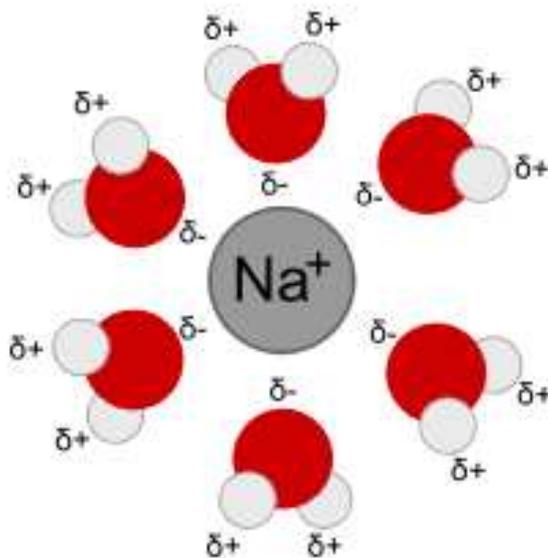


FIGURE 1.1 – Un ion sodium  $\text{Na}^+$  solvato par des molécules d'eau.

### 3. *La dispersion*

Les ions hydratés se dispersent dans la solution qui devient homogène.

## 1.2 Caractérisation des Matériaux Désordonnés

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 *Rayon-X* ou de *Neutrons* est suffisante pour définir l'intégralité de la structure. Dans le cas des matériaux désordonnés, comme les *verres* ou les *liquides*, l'étude structurale est très différente. Le manque de périodicité, de symétrie et donc l'ordre à longue distance, signifie que pour définir complètement la structure, 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 la 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 coordination* ou *coordinnence*) 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 locale du matériau dans l'espace direct. Dans ce qui suit, nous passerons en revue, une description de ces deux fonctions fondamentales, ainsi que celle de l'expérience de diffusion neutronique permettant de les déterminer.

### 1.2.1 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  $\delta$  :

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

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  $\mathbf{r}_1$  peut dépendre de la probabilité d'avoir une particule en  $\mathbf{r}_2$ . 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, 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  $\rho_0$  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 égale à 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.

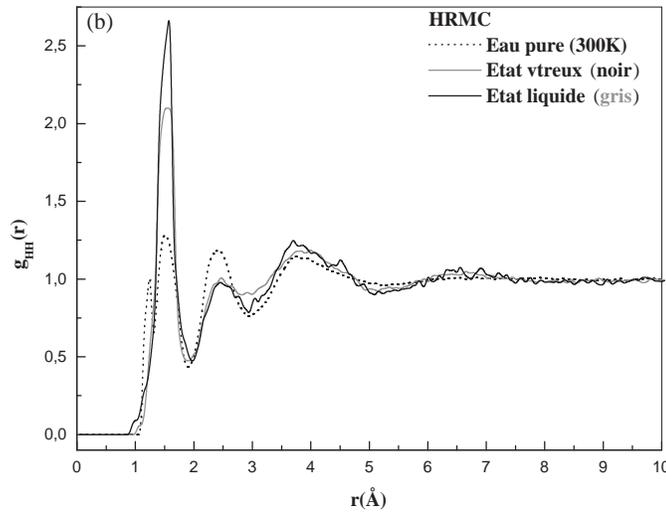


FIGURE 1.2 – Fonction de distribution de paire Hydrogène-Hydrogène  $g_{HH}(r)$  pour l'électrolyte aqueux  $\text{LiCl6H}_2\text{O}$  dans les deux états thermodynamiques liquide et vitreux, et pour l'eau pure à la température ambiante [1].

La Figure 1.2 montre une distribution de paire  $g_{HH}(r)$ . En dessous d'une certaine valeur  $r_c$  correspondant à la plus courte distance d'approche des deux Hydrogènes, appelée souvent distance de coupure, 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 qui entraîne un pic intense et étroit à une distance correspondant aux premières distances interatomiques (localisation des plus proches voisins). La largeur  $\Delta r_p$  de ce pic permet d'avoir une information sur la distribution des distances autour de la distance interatomique la plus probable  $r_p$  (maximum du pic). Il est suivi d'un deuxième minimum dû au non-recouvrement des couches atomiques (deuxième couche de coordination 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  $\rho_0$ ). Ceci traduit l'atténuation des corrélations de positions entre atomes à grande distance. D'un point de vue quantitatif, les fonctions de distribution de paire 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 tout 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 :

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

$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$  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  $g(r)$  (voire figure 1.2)

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 coordinations, 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 :

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

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

Les très basses valeurs de  $Q$ , entre 0 et  $0.3\text{\AA}^{-1}$ , est le domaine correspondant aux fluctuations de densité ou de concentration [3]. Elles caractérisent des structures à une échelle mésoscopique.

La région située entre 0.02 et  $3\text{\AA}^{-1}$ , 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  $15\text{\AA}^{-1}$ , 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  $8$  à  $10\text{\AA}^{-1}$ , est dédiée à l'étude de structures intramoléculaires. Pour les paires d'atomes où les distances interatomiques sont bien définies, avec des liaisons covalentes par exemple, on arrive à trouver des pics même à des valeurs de  $Q$  de 40 à  $60\text{\AA}^{-1}$ .

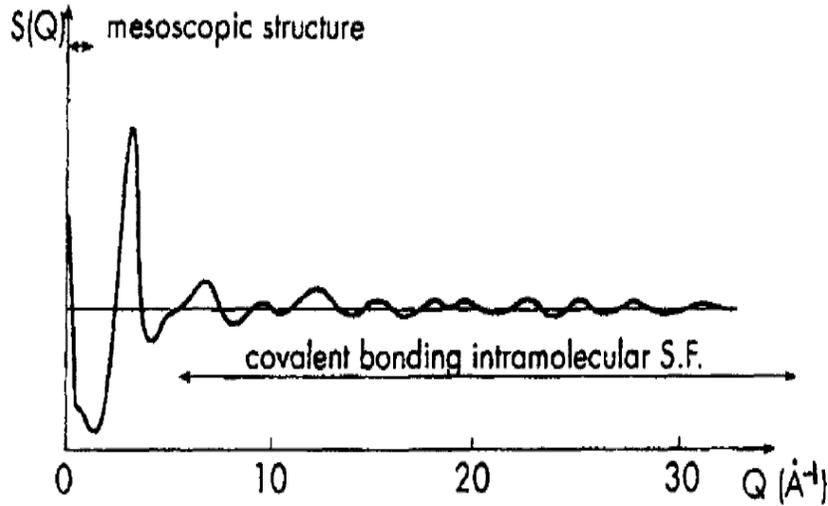


FIGURE 1.3 – Exemple de facteur de structure  $S(Q)$  d'un liquide indiquant les régions en  $Q$  liées à différents aspects de la structure. D'après Chieux [2].

### 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 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 :

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

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

$\rho_0$  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.

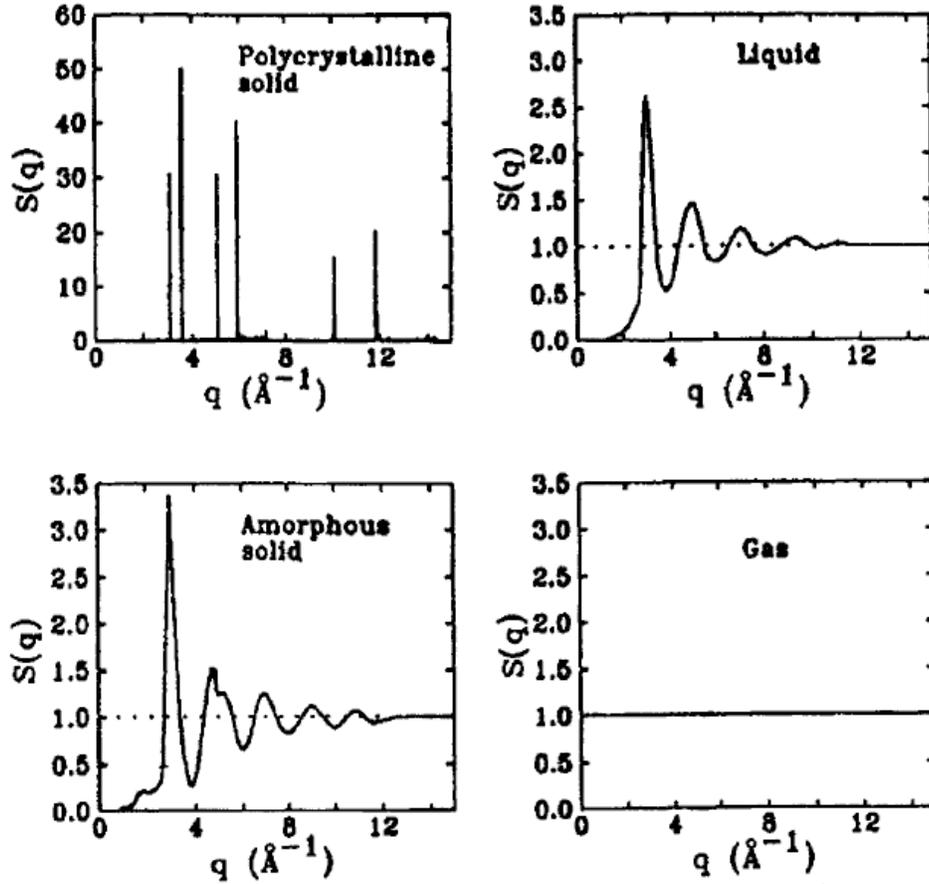


FIGURE 1.4 – Facteur de structure  $S(q)$  pour différents matériaux. Le  $S(q)$  pour un gaz est dans le cas  $\rho$  tend vers 0.

$g_{\alpha\beta}(r)$  représente la probabilité de trouver un atome  $\beta$  à une distance  $r$  d'un atome  $\alpha$  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  $W_{\alpha\beta}$  [4] de sorte que  $W_{\alpha\beta} = c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta}$ ,  $c_{\alpha}$  et  $b_{\alpha}$  sont respectivement la concentration atomique et la longueur de diffusion des neutrons pour l'atome

$\alpha$ .

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

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

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

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

Le nombre de coordination partiel, qui est le nombre moyen d'atomes  $\beta$  entre les couches sphériques de rayons  $r_1$  et  $r_2$  autour d'un atome  $\alpha$ , 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  $c_{\beta}$  est la concentration de l'espèce  $\beta$ .

### La substitution isotopique et la substitution isomorphe

La fonction  $G(r)$  est riche en informations mais elle est dominée 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 décorréler les différentes contributions dans un matériau multicomposant. Le recours à des modèles structuraux peut permettre de proposer une interprétation de  $G(r)$  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 matériaux multicomposants (verre ou solution aqueuse). 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 isomorphiques (échange d'éléments jouant un rôle identique dans la structure), exemple la substitution isomorphe du Fer (Fe) par le Vanadium (**V**), dans la structure du verre fluoré BaMn(Fe/V)F<sub>7</sub> [1, 5]. 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 [6], 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 [7], bénéficiant notamment du développement de nouvelles sources de neutrons.

### 1.2.2 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 1.5. L'échantillon est placé dans un faisceau monochromatique de

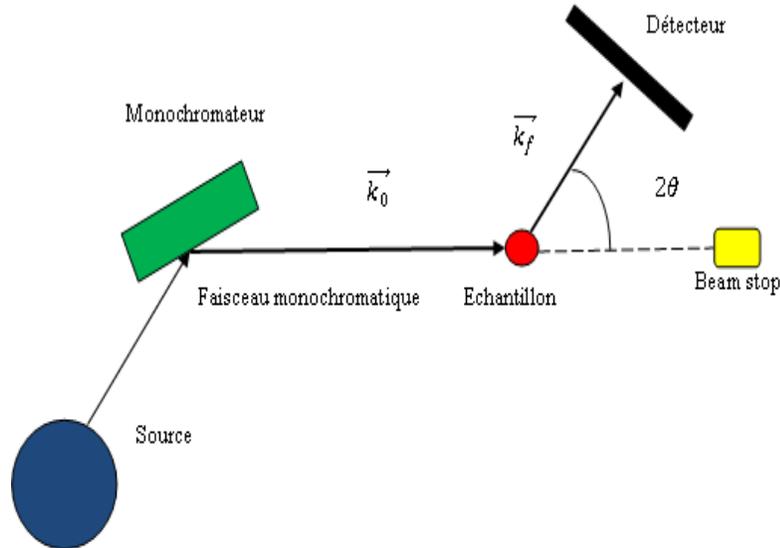


FIGURE 1.5 – Représentation schématique d'une expérience de diffraction de Neutrons ou de Rayons X

longueur d'onde  $\lambda$  et on cherche à mesurer l'intensité diffusée en fonction de l'angle  $2\theta$ . 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 de facteur de diffusion atomique noté  $f$  qui dépend du type d'atome et en particulier du nombre d'électrons. La Figure 1.6 montre l'évolution relative des valeurs  $b$  et  $f$  en fonction

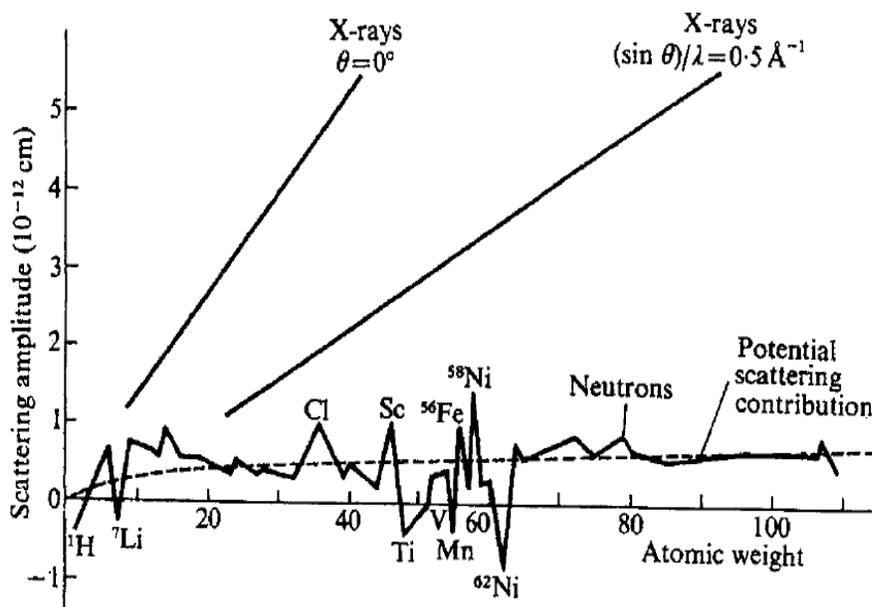


FIGURE 1.6 – Les grandeurs relatives des longueurs de diffusion  $b$  pour les Neutrons et  $f(Q)$  pour les Rayons X. D'après Bacon [8]

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 (H ou Li 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 [9] 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 angle solide  $d\Omega$ , exprimé par :

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

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

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

avec  $\Phi$  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 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 comme :

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

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

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

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  $\sigma$  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 :

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

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

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  $\alpha$  différents, on peut généraliser l'équation 1.36. On a alors :

$$\frac{1}{N} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \right] = \bar{b}^2 F_T(Q) + \sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}^2 \quad (1.38)$$

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

$$F_T(Q) = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* F_{\alpha\beta}(Q) \quad (1.39)$$

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

$$S_T(Q) = F_T(Q) + 1 = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* S_{\alpha\beta}(Q) = F_T(Q) + \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* \quad (1.40)$$

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  $S(Q)$  :

$$S(Q) = \frac{S_T(Q)}{(\sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha})^2} = \frac{\sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* S_{\alpha\beta}(Q)}{(\sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha})^2} = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^N S_{\alpha\beta}(Q) \quad (1.41)$$

Les valeurs limites de  $S(Q)$  sont  $S(\infty) = 1$  et  $S(0) = \rho_0 \chi_T k_B T$  ou  $\chi_T$  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, soit à partir des limites  $S(0)$  et  $S(\infty)$  mentionnées précédemment.

## 1.3 La Structure des Solutions Aqueuses

L'eau est assurément le milieu réactif le plus important pour la vie et pour l'interaction entre la vie et la géosphère. Il y a donc un besoin de connaître la structure de l'eau et, de

plus, la structuration de l'eau autour d'entités dissoutes ou à des interfaces biologiques ou minérales.

La structure d'un liquide composé de plusieurs types d'atomes peut être décrite par une série de fonctions de distribution de paires partielles,  $g_{\alpha\beta}(r)$ . La diffraction neutronique nous permet d'obtenir un facteur de structure,  $S(Q)$ , et par la substitution isotopique nous pouvons en extraire des facteurs de structure partiels,  $S_{\alpha\beta}(Q)$  qui sont les transformées de Fourier des  $g_{\alpha\beta}(r)$ . Pour des solutions d'un ou de plusieurs solutés dans un solvant, il y aura plusieurs fonctions de distributions de paires partielles qui définissent les corrélations *Solvant-Solvant*, *Soluté-Solvant* et *Soluté-Soluté*. Considérons d'abord les corrélations *Solvant-Solvant*, qui définissent la structure moyenne du solvant, avant de passer aux corrélations *Soluté-Solvant*, qui décrivent la structuration du solvant autour du soluté.

### 1.3.1 La structure du solvant

Pour des solutions aqueuses, nous avons trois fonctions de distribution de paires partielles *solvant-solvant* :  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  et  $g_{HH}(r)$ . Nous pouvons écrire le facteur de structure d'une solution aqueuse comme :

$$S(Q) - 1 = c_O b_O [S_{OO}(Q) - 1] + 2c_O c_H b_O b_H [S_{OH}(Q) - 1] + c_H^2 b_H^2 [S_{HH}(Q) - 1] + \dots \quad (1.42)$$

où les termes qu'il faudrait ajouter sont les termes *soluté-solvant* et *soluté-soluté*, qui seront relativement petits pour des solutions diluées. En regardant le tableau 1.1, nous pouvons constater que le proton ( $^1\text{H}$  ou H) et le deutéron ( $^2\text{H}$  ou D) ont des longueurs de diffusion cohérentes de signe opposé. En faisant des expériences utilisant comme solvants  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  ou un mélange des deux, il serait donc possible théoriquement d'effectuer une séparation du moins partielle de ces trois  $S_{\alpha\beta}(Q)$ . De telles expériences de diffraction neutronique sont, malheureusement, rendues compliquées par quelques problèmes pratiques qui vont être présentés brièvement avant de montrer des exemples de résultats expérimentaux.

Le premier problème est que les fortes corrélations intramoléculaires (corrélations entre les positions des atomes au sein d'une molécule) donnent des oscillations de  $S(Q)$  ( $F(Q)$ ) jusqu'à des valeurs de  $Q$  élevées. Pour définir ces corrélations il serait donc nécessaire de mesurer  $S(Q)$  à des valeurs élevées. Les atomes O et H dans une molécule d'eau vibrent autour de leurs distances interatomiques moyennes,  $d_{OH}$  et  $d_{HH}$ . La contribution à  $S_{\alpha\beta}(Q)$  d'une distance intramoléculaire  $d_{\alpha\beta}$  est souvent représentée par une fonction de la forme [10–12].

Tableau 1.1 – Les abondances naturelles, longueurs de diffusion neutroniques et sections croisées cohérentes et incohérentes des plus importants isotopes de l’Hydrogène et de l’Oxygène [9].

<i>Isotope</i>	<i>Abondance/%</i>	<i>b<sub>c</sub>/fm</i>	<i>b<sub>1</sub>/fm</i>	<i>σ<sub>c</sub>/barn</i>	<i>σ<sub>s</sub>/barn</i>
<sup>1</sup> H ou H	99.985	-3.74	25.3	1.76	82.0
<sup>2</sup> H ou D	0.015	6.67	4.04	5.592	7.64
<sup>16</sup> O	99.76	5.80	0	4.23	4.23
<sup>17</sup> O	0.038	5.78	0.18	4.20	4.20

$$S_{\alpha\beta}^{intra}(Q) - 1 = C_{\alpha\beta} \left( \frac{\sin Qd_{\alpha\beta}}{Qd_{\alpha\beta}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \gamma_{\alpha\beta}^2 Q^2 \right\} \quad (1.43a)$$

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{c_m} \frac{2}{n_{\alpha} n_{\beta}} \quad (1.43b)$$

où  $c_m$  est la fraction atomique d’un seul atome dans la molécule (dans le cas de l’eau  $c_m = c_O \equiv c_H/2$ ) et  $n_{\alpha}$  est le nombre d’atomes  $\alpha$  dans la molécule. Dans le cas de l’eau, le facteur statistique  $2/n_{\alpha}n_{\beta}$  est égal à 1 pour  $S_{OH}^{intra}(Q)$  et 1/2 pour  $S_{HH}^{intra}(Q)$ . Le facteur  $1/c_m$  n’apparaît pas quand on utilise un  $S(Q)$  normalisé par molécule plutôt que par atome. La partie  $(\sin Qd_{\alpha\beta}/Qd_{\alpha\beta})$  est la contribution exacte pour une molécule totalement rigide, tandis que le facteur exponentiel modélise la vibration autour de la distance interatomique moyenne et s’appelle souvent un facteur Debye-Waller par analogie avec le cas des cristaux. La transformée de Fourier de  $S_{\alpha\beta}^{intra}(Q)$ , quand elle est présentée comme  $rg_{\alpha\beta}^{intra}(r)$ , est une Gaussienne à  $r = d_{\alpha\beta}$  avec largeur à mihauteur  $(2 \ln 2)^{1/2} \gamma_{\alpha\beta}$  [13]. Un pic relativement large en  $g_{\alpha\beta}^{intra}(r)$  correspond donc à une décroissance exponentielle rapide des oscillations en  $S_{\alpha\beta}^{intra}(Q)$  lorsque  $Q$  augmente. Contrairement, un pic fin en  $g_{\alpha\beta}^{intra}(r)$  correspond à une faible décroissance des oscillations en  $S_{\alpha\beta}^{intra}(Q)$ , les oscillations continueront alors à des valeurs de  $Q$  élevées.

Dans le cas de l’eau ou d’une solution aqueuse, la contribution intramoléculaire à  $S(Q)$

(équation 1.42) avec l'approximation de l'équation 1.43 sera

$$F^{intra}(Q) = S^{intra}(Q) - 1 = 2c_H b_O b_H \left( \frac{\sin Q d_{OH}}{Q d_{OH}} \right) \exp \left\{ -\frac{+1}{2} \gamma_{OH}^2 Q^2 \right\} \\ + c_H b_H^2 \left( \frac{\sin Q d_{HH}}{Q d_{HH}} \right) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \gamma_{HH}^2 Q^2 \right\} \quad (1.44)$$

De telles expressions pour modéliser la contribution intramoléculaire à  $S(Q)$  sont souvent nommées facteurs de forme moléculaire. La Figure 1.7 montre les facteurs de forme moléculaire pour l'eau normale,  $H_2O$ , et l'eau lourde,  $D_2O$ , calculés en utilisant l'équation 1.44 avec des paramètres pour l'eau pure à  $298K$  pris de la littérature :  $d_{OH} = 0.98\text{\AA}$ ,  $\gamma_{OH} = 0.07\text{\AA}$ ,  $d_{HH} = 1.56\text{\AA}$ ,  $\gamma_{HH} = 0.07\text{\AA}$  [12]. Nous pouvons constater que les oscillations en  $S^{intra}(Q) - 1$  sont encore bien visibles à  $Q = 30\text{\AA}^{-1}$ . La troncature de  $S(Q)$  pour un système aqueux à une valeur de  $Q$  inférieure à  $Q = 30\text{\AA}^{-1}$  introduirait donc des erreurs dans le  $G(r)$  obtenu par transformation de Fourier. Un manque de définition de la partie intramoléculaire aura ainsi des conséquences sur notre connaissance de la structure intermoléculaire du solvant. Idéalement, nous devrions utiliser un diffractomètre capable de mesurer  $S(Q)$  à des valeurs de  $Q$  jusqu'à au moins  $30\text{\AA}^{-1}$ , avec de plus un rapport signal/bruit suffisant pour distinguer les oscillations structurales.

Le deuxième problème expérimental est lié à la longueur de diffusion incohérente très élevée du proton, utilisé dans les expériences de substitution isotopique pour l'hydrogène. Dans l'approximation statique, l'intensité normalisée obtenue dans une expérience de diffraction neutronique (équations 1.36 et 1.38) . La partie cohérente (distincte), autrement dit le signal de diffraction avec ses oscillations caractéristiques en  $Q$ , sera donc superposée à une contribution de diffusion non cohérente (self; de l'anglais *self scattering*), pouvant être considérée comme un signal de fond qui, dans l'approximation statique, ne varie pas avec  $Q$ . Dans le cas de l'eau isotopiquement *normale*,  $^1H_2O$  ou  $H_2O$ , la diffusion self sera particulièrement grande par rapport au signal de diffraction, à cause de la longueur de diffusion incohérente très élevée du proton. Ce signal de fond élevé a pour effet de compliquer légèrement l'expérience de diffraction (il faut utiliser des échantillons moins épais que d'ordinaire et compter plus longtemps pour avoir une qualité statistique comparable).

Ce problème de signal de fond se trouve malheureusement accru par le troisième problème pratique, dû à l'approximation statique qui n'est pas bonne pour des atomes légers comme l'hydrogène ou le deutérium. Plus l'atome est léger plus il y a un effet de recul de l'atome lors d'un événement de diffusion de neutron et donc plus l'échange d'énergie entre le neutron

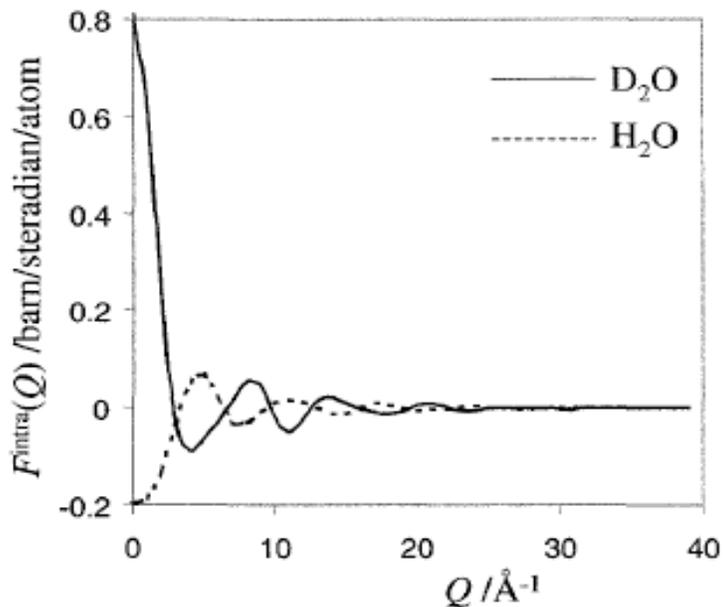


FIGURE 1.7 – Le facteur de forme moléculaire,  $F^{intra}(Q) = S^{intra}(Q) - 1$ , calculé pour l'eau normale et l'eau lourde [12].

et l'atome est grand. Ce phénomène d'inélasticité a été décrit par Placzek [14] qui a proposé une méthode de correction adéquate pour des éléments relativement lourds. Cet **effet de Placzek** est le plus marqué lorsque l'angle de diffusion est grand (recul de l'atome lors de la diffusion du neutron plus grand) et/ou l'énergie des neutrons incidents est faible (échange d'énergie entre le neutron et l'atome plus grand par rapport à l'énergie incidente). La manifestation de cet effet de Placzek sur l'intensité mesurée dépendra de la méthode utilisée pour mesurer la diffraction.

Fort heureusement, l'effet de Placzek n'influence en première approximation que la diffusion self, l'effet sur la diffusion distincte étant négligeable [15]. La tâche est donc de soustraire de façon précise la contribution de la diffusion self, modifiée par l'effet d'inélasticité, afin d'obtenir  $S(Q)$  et d'en extraire les informations structurales qui nous intéressent.

Théoriquement il est très difficile de calculer les effets d'inélasticité sur la diffusion self dans des systèmes protonés ou deutérés avec suffisamment de précision pour extraire  $S(Q)$  de l'intensité mesurée,  $I(Q)$ . Nous devons donc recourir à des méthodes semi-empiriques, où un polynôme (ou autre fonction comme la fonction pseudovoigt [17]) est ajusté à  $I(Q)$  de façon à suivre la variation lente en  $Q$  de la diffusion self, sans suivre la variation relativement rapide

en  $Q$  de  $S(Q)$ . On peut ajouter des critères pour mieux contraindre cet ajustement, comme par exemple le fait que  $g_{\alpha\beta}(r)$  doive être égal à zéro en dessous d'une distance minimale d'approche.

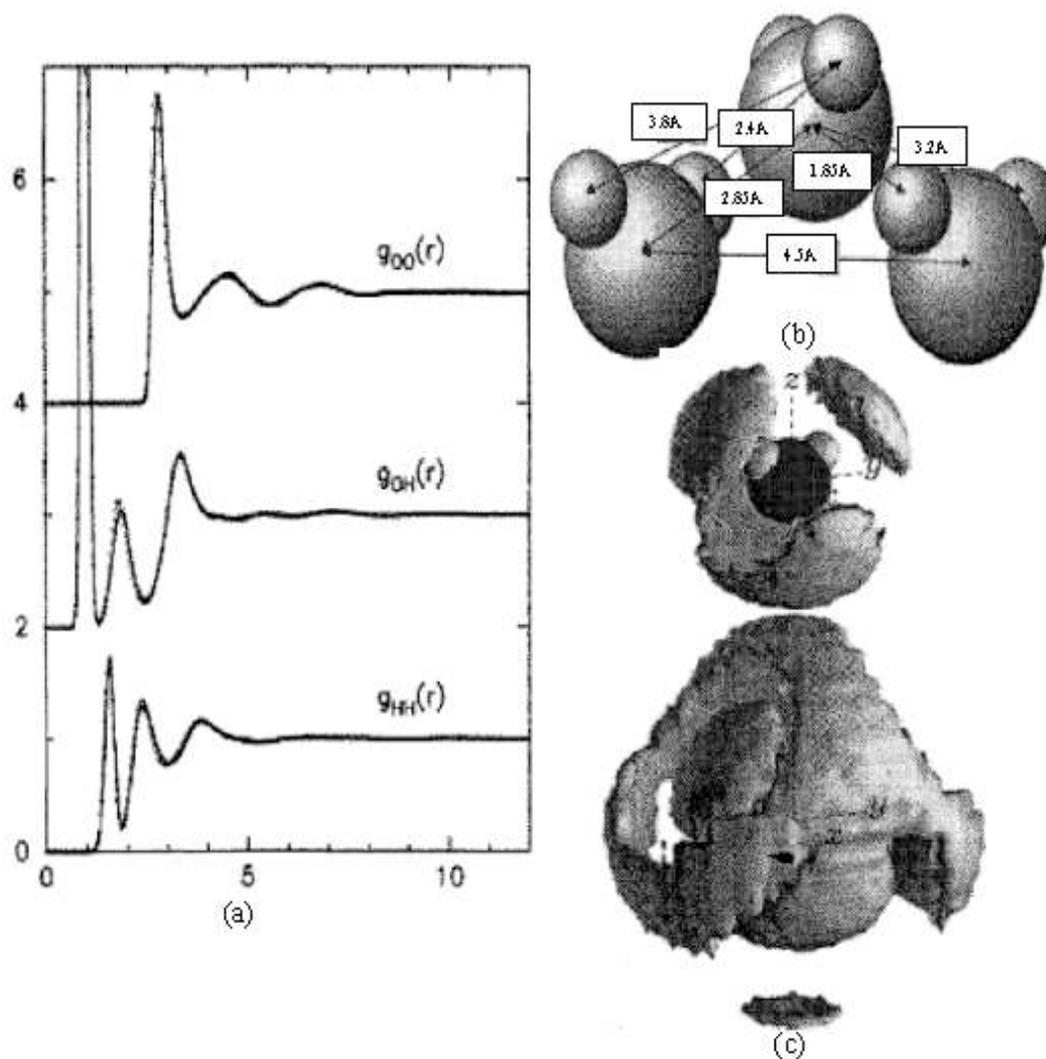


FIGURE 1.8 – (a) Fonctions de distribution de paires partielles de l'eau pure obtenues par la méthode EPSR à partir de mesures de diffraction neutronique avec faisceau incident monochromatique avec  $\lambda=0.966\text{\AA}$  (points) et mesuré en temps-de-vol (courbes) [19], (b) Représentation de la relation entre la structure locale de l'eau et les pics dans les  $g_{\alpha\beta}(r)$  [20], (c) Graphiques de contours de la fonction de densité spatiale de l'eau autour de l'eau dans l'eau pure montrant la première et la deuxième sphère de coordination [20].

Un développement intéressant consiste en l'utilisation de méthodes dites *inverses* qui permettent à la fois de déterminer  $g(r)$  et de modéliser la structure du liquide. Les méthodes RMC (Reverse Monte Carlo) [18] et EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) [19] utilisent le principe des méthodes Monte Carlo de différentes façons pour simuler la structure du liquide en utilisant l'accord avec les données de diffraction comme contrainte. Ces deux techniques seront exposées de manière plus détaillée dans le chapitre 3. Dans la première méthode, l'énergie d'interaction est remplacée par la différence entre les facteurs de structure calculés à partir de la structure simulée et les facteurs de structure mesurés expérimentalement. Dans la deuxième méthode, une perturbation paramétrique est ajoutée à un potentiel de référence afin d'optimiser l'accord entre la structure simulée et les facteurs de structure mesurés. Soper [19] a utilisé la EPSR pour obtenir les fonctions de distribution de paires partielles pour l'eau pure à partir de données obtenues dans des expériences à faisceau monochromatiques (d'une source à réacteur) et polychromatiques (d'une source à impulsions). L'accord excellent entre les fonctions obtenues à partir des deux séries de données différentes (Figure 1.8.a) montre qu'il est possible d'obtenir des résultats structuraux très fiables, malgré les complications expérimentales décrites ci-dessus.

La Figure 1.8.b montre la relation entre la structure locale de l'eau et les pics qui apparaissent dans les  $g_{\alpha\beta}(r)$  de la Figure 1.8.a. Les pics très fins à environ  $1.0\text{\AA}$  et  $1.5\text{\AA}$  respectivement dans  $g_{\text{OH}}(r)$  et  $g_{\text{HH}}(r)$  correspondent aux distances intramoléculaires. Le pic à  $1.85\text{\AA}$  en  $g_{\text{OH}}(r)$  représente la corrélation intermoléculaire la plus forte et correspond au pont hydrogène entre un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau et un atome d'oxygène d'une molécule adjacente. Les pics en  $g_{\text{OO}}(r)$  correspondent aux distances moyennes entre une molécule centrale et les molécules d'eau dans les premières, deuxième et troisième sphères de coordination. La Figure 1.8.b montre comment les pics dans les  $g(r)$  définissent l'orientation relative des molécules voisines. La simulation EPSR produit des configurations en trois dimensions, et permet donc de visualiser de façon plus détaillée des configurations moléculaires physiquement raisonnables qui sont en accord avec les données expérimentales. La Figure 1.8.c montre clairement la structure quasi-tétraédrique de la première sphère de coordination et la tendance des molécules de la deuxième sphère d'hydratation à remplir les espaces laissés par la première sphère. Le pic à  $4.5\text{\AA}$  dans  $g_{\text{OO}}(r)$ , qui correspond à la distance de la deuxième sphère de coordination, peut être considéré comme la signature de la coordination tétraédrique entre les molécules d'eau.

### 1.3.2 La structure soluté-solvant

Considérons le cas d'un soluté  $x$  dans l'eau, il y aura deux fonctions de distribution de paires partielles décrivant la structure du solvant autour de  $x$  :  $g_{xO}(r)$  et  $g_{xH}(r)$ . Nous aimerions alors pouvoir extraire les facteurs de structure partiels,  $S_{xO}(Q)$  et  $S_{xH}(Q)$  d'une expérience de diffraction. Si l'élément  $x$  possède deux isotopes ayant des longueurs de diffusion neutronique suffisamment distinctes nous pouvons déjà faire une séparation partielle en faisant deux expériences avec des solutions d'une même composition chimique et de compositions isotopiques de  $x$  différentes. Si la longueur de diffusion de  $x$  est de  $b_x$  dans la première solution et  $b_{x'}$  dans la deuxième, d'après l'équation 1.40 la différence,  $\Delta_x(Q)$  entre les deux intensités normalisées est :

$$\Delta_x(Q) = c_x \left( \overline{b_x^2} - \overline{b_{x'}^2} \right) + c_x^2 (b_x^2 - b_{x'}^2) [S_{xx}(Q) - 1] + \sum_{\alpha \neq x} 2c_x c_\alpha (b_x - b_{x'}) b_\alpha [S_{x\alpha}(Q) - 1] \quad (1.45)$$

où  $\alpha$  représente ici tous les types d'atomes dans le système sauf  $x$ . Le premier terme de cette équation représente la contribution de la diffusion self. Notons que la grande partie de la diffusion self (et surtout la partie problématique due à l'hydrogène) disparaît dans la différence : il ne nous reste que la différence de la diffusion self des deux isotopes de  $x$ . De plus, il a été démontré [21] que nous pouvons négliger l'effet d'inélasticité sur ce terme restant ; nous retrouvons donc un signal de fond plat que nous pouvons aisément soustraire de  $\Delta_x(Q)$ . Les deux autres termes dans l'équation 1.45 sont une somme pondérée des facteurs de structure partiels soluté-solvant et soluté-soluté. La transformée de Fourier de  $\Delta_x(Q)$ , que nous écrivons  $H_x(r)$

$$H_x(r) = c_x^2 (b_x^2 - b_{x'}^2) [g_{xx}(r) - 1] + \sum_{\alpha \neq x} 2c_x c_\alpha (b_x - b_{x'}) b_\alpha [g_{x\alpha}(r) - 1] \quad (1.46)$$

sera donc une somme pondérée de fonctions de distribution de paires partielles centrées sur le soluté  $x$ . Nous arrivons ainsi à faire une séparation des  $S_{\alpha\beta}(Q)$  ou  $g_{\alpha\beta}(r)$  suffisante pour se concentrer sur la structure autour du soluté tout en éliminant les contributions gênantes de la diffusion self. Cette méthode s'appelle la méthode de différences de premier ordre, et les fonctions  $\Delta_x(Q)$  et  $H_x(r)$  sont des fonctions de différence de premier ordre ( $H_x(r)$  comme présentée précédemment, représente les corrélations partielles). Dans certains cas, cette méthode est adéquate pour définir la structure du solvant autour du soluté. Nous pouvons aussi procéder à une différence de deuxième ordre qui permet de séparer par exemple

$S_{xH}(Q)$  où  $S_{xx}(Q)$ , mais de telles mesures sont très exigeantes au niveau expérimental et se limitent encore à quelques études.

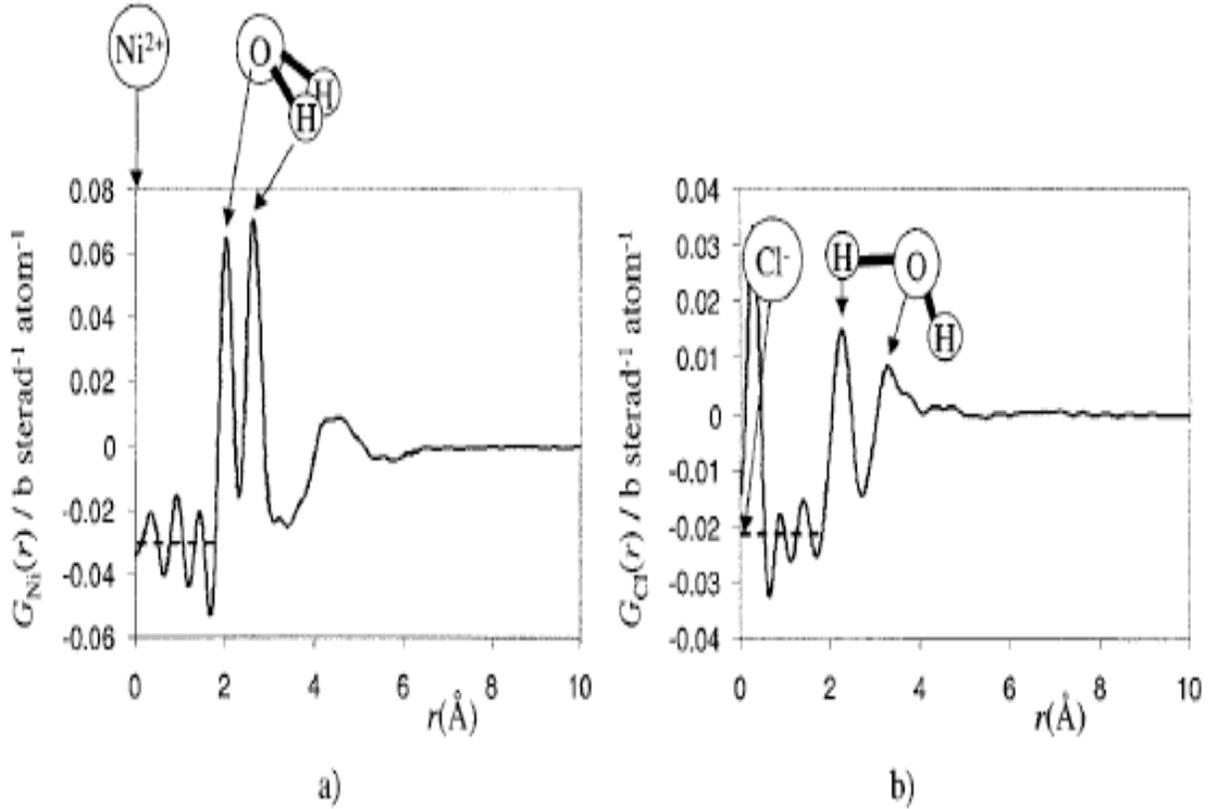


FIGURE 1.9 – Fonctions de différence de premier ordre,  $H_{Ni}(r)$  et  $H_{Cl}(r)$ , pour des solutions  $2.0 \text{ mol/kg}^{-1}$  en  $NiCl_2$  dans le  $D_2O$  [16]. Les droites en pointillés représentent la valeur de  $H(r)$  calculée en dessous d'une distance d'approche physiquement raisonnable. Les dessins montrent comment les pics dans  $H_{Ni}(r)$  et  $G_{Cl}(r)$  correspondent à des distances ion-O et ion-H dans la première sphère d'hydratation des deux ions.

La transformée de Fourier,  $H_{Ni}(r)$ , et la fonction analogue obtenue par substitution isotopique du Chlore,  $H_{Cl}(r)$ , sont montrées dans la Figure 1.9. D'après l'équation 1.46 nous obtenons :

$$H_{Ni}(r) = 8.499[g_{NiO}(r) - 1] + 19.431[g_{NiH}(r) - 1] + 1.121[g_{NiCl}(r) - 1] + 0.081[g_{NiNi}(r) - 1]$$

$$H_{Cl}(r) = 6.238[g_{ClO}(r) - 1] + 14.264[g_{ClH}(r) - 1] + 0.399[g_{ClNi}(r) - 1] + 0.570[g_{ClCl}(r) - 1]$$

où les facteurs de pondération sont en unités de millibarn steradian<sup>-l</sup> atom<sup>-1</sup>. Les facteurs de pondération des termes soluté-soluté ( $g_{\text{NiCl}}(r) = g_{\text{ClNi}}(r), g_{\text{NiNi}}(r)$  et  $g_{\text{ClCl}}(r)$ ) étant relativement faibles,  $H_{\text{Ni}}(r)$  et  $H_{\text{Cl}}(r)$  nous informent sur la structure de l'eau autour des deux ions. Les modèles de la Figure 1.9 montrent comment les pics observés dans des fonctions de différence de premier ordre correspondent à des configurations de la première sphère d'hydratation raisonnable où une molécule d'eau pointe un oxygène vers le cation et un hydrogène vers l'anion. Les positions des pics nous donnent des distances moyennes ion-oxygène et ion-hydrogène. Si les pics sont bien résolus, comme c'est le cas pour les deux premiers pics de  $H_{\text{Ni}}(r)$  et le premier pic de  $H_{\text{Cl}}(r)$ , nous pouvons aussi obtenir des nombres de coordination en utilisant l'équation 1.22

Puisque  $H_x(r)$  est une fonction composée nous devons combiner l'équation 1.22 avec l'équation 1.46 pour obtenir

$$n_{\text{Ni}}^{\text{O}} = \frac{2\pi\rho_0}{c_{\text{Ni}}b_{\text{Ni}}b_{\text{O}}} \int_{r_1}^{r_2} [H_{\text{Ni}}(r) - H_{\text{Ni}}(0)]r^2 dr \quad (1.47a)$$

$$n_{\text{Ni}}^{\text{H}} = \frac{2\pi\rho_0}{c_{\text{Ni}}b_{\text{Ni}}b_{\text{H}}} \int_{r_1}^{r_2} [H_{\text{Ni}}(r) - H_{\text{Ni}}(0)]r^2 dr \quad (1.47b)$$

$$n_{\text{Cl}}^{\text{H}} = \frac{2\pi\rho_0}{c_{\text{Cl}}b_{\text{Cl}}b_{\text{H}}} \int_{r_1}^{r_2} [H_{\text{Cl}}(r) - H_{\text{Cl}}(0)]r^2 dr \quad (1.47c)$$

où  $H_x(0)$  est obtenue en substituant  $g_{x\alpha}(0) = 0$  dans l'équation 1.46

$$H_x(0) = -c_x^2(b_x^2 - b_{x'}^2) - \sum_{\alpha \neq x} 2c_x c_\alpha (b_x - b_{x'}) b_\alpha \quad (1.48)$$

et les valeurs de  $r_1$  et  $r_2$  dans les équations 1.47 délimitent le pic correspondant dans  $H_x(r)$ . Les paramètres structuraux obtenus pour la solution aqueuse de  $\text{NiCl}_2$  sont donnés dans le Tableau 1.2.

Les résultats indiquent donc que le cation et l'anion sont hydratés tous les deux par six (06) molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation. Pour le  $\text{Ni}^{2+}$ , le fait que  $n_{\text{Ni}}^{\text{H}} = 2 n_{\text{Ni}}^{\text{O}}$  (comme attendu, puisqu'une molécule d'eau consiste en un oxygène et deux hydrogènes) prouve que les deux premiers pics de  $H_{\text{Ni}}(r)$  correspondent bien aux corrélations Ni – O et Ni – H comme indiqué sur la Figure 1.9. Dans le cas de  $\text{Cl}^-$  la preuve de ce modèle sur la base de la différence de premier ordre est moins évidente, mais ce modèle a été prouvé par des expériences de différence de deuxième ordre où la substitution isotopique sur le chlore a été combinée avec la substitution isotopique H/D pour obtenir  $g_{\text{ClH}}(r)$  [22]. Nous constatons

Tableau 1.2 – Les paramètres structuraux (distances moyennes et nombres de coordination) des premières sphères d’hydratation du  $\text{Ni}^{2+}$  et du  $\text{Cl}^-$  obtenus par des différences de premier ordre pour une solution  $2.0 \text{ mol kg}^{-1}$  en  $\text{NiCl}_2$  dans le  $\text{D}_2\text{O}$  [16, 22]

$x\alpha$	$r_{x\alpha}$	$n_x^\alpha$
NiO	2.06	5.9
NiH	2.67	11.7
ClH	2.28	5.7

que dans le cas d’un cation et d’un anion, l’interaction de la charge avec le dipôle de l’eau produit des orientations bien définies de l’eau dans la première sphère de coordination.

## Bibliographie

- [1] M. Habchi, S.M. Mesli, M. Kotbi and H. Xu, Eur. Phys. J. B, **85** (2012) 255.
- [2] P. Chieux, J. Mol. Struct. **296**, (1993) 177.
- [3] M. Leydier, thèse de doctorat, Méthodes complémentaire pour l’étude de verres et liquides fondus sur grands instruments, France (2010).
- [4] T.E. Faber, J.M. Ziman, Phil. Mag., **11**, (1965) 153.
- [5] A. LeBail, Proceeding of CONCIM -April (2003), Bon Germany.
- [6] J.E. Enderby, D.M. North, P.A. Egelstaff, Phil. Mag., **14**, (1966) 961.
- [7] P.H. Gaskell, M.C. Eckersley, A.C. Bames, P. Chieux, Nature **350**, (1991) 675.
- [8] G.E. Bacon, Neutron Diffraction, **3<sup>rd</sup>** edition (Clarendon Press, Oxford, (1975)).
- [9] V.F. Sears, Neutron News **3**, (1992) 26.
- [10] K.E. Gubbins, C.G. Gray, P.A. Egelstaff, M.S. Ananth, Mol. Phys. **25**, (1973) 1353.
- [11] J.C. Dore, J. de Physique **C7**, (1984) 49.
- [12] A.K. Soper, M.G. Phillips, Chem. Phys. **107**, (1986) 47.
- [13] A.K. Soper, Chem. Phys. **107**, (1986) 61.
- [14] G. Placzek, Phys. Rev. **86**, (1952) 377.

- [15] H.E. Fischer, P.S. Salmon, A.C. Barnes, *La diffraction des neutrons et des rayons X pour l'étude des liquides et des verres*, Proceedings de l'école théorique 'Neutrons et Matériaux', Trégastel, (14-16 mai 2001) ; à paraître dans le Journal de Physique.
- [16] D.H. Powell, G.W. Neilson, J.E. Enderby, *J. Phys. : Condens. Matter* **1**, (1989) 8721.
- [17] H.E. Fischer, Habilitation à Diriger les Recherches, Université Joseph Fourier Grenoble 1 (1997).
- [18] R.L. McGreevy, L. Pusztai, *Molec. Simul.*, **1**, (1988) 359.
- [19] A.K. Soper, *Chem. Phys.*, **258**, (2000) 121.
- [20] A.K. Soper, *Physica B*, **276**, (2000) 12.
- [21] A.K. Soper, G.W. Neilson, J.E. Enderby, R.A. Howe, *J. Phys. C*, **10**, (1977) 1793.
- [22] D.M. Sullivan, G.W. Neilson, *J. Chem. Phys.*, **115**, (2001) 339.
- [23] R.D. Broadbent, G.W. Neilson, *J. Chem. Phys.*, **100**, (1994) 7543.

# Chapitre 2

## MÉCANIQUE STATISTIQUE ET SIMULATIONS NUMÉRIQUES

### Sommaire

---

<b>Introduction</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Les ensembles de la mécanique statistique</b>	<b>30</b>
2.1.1 Ensemble microcanonique $NVE$	30
2.1.2 Ensemble canonique $NVT$	31
2.1.3 Ensemble grand-canonique $\mu VT$	32
<b>2.2 Simulations numériques</b>	<b>32</b>
2.2.1 Les potentiels d'interactions	34
2.2.2 La Dynamique Moléculaire	36
2.2.3 Les méthodes de Monte Carlo	37
2.2.4 Comparaison des méthodes classiques	40
2.2.5 Limitations des méthodes classiques	41
<b>Bibliographie</b>	<b>41</b>

---

### 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 tributaires d'un modèle de potentiel les plus utilisées seront présentées : Monte Carlo (MC) et la Dynamique Moléculaire (DM).

## 2.1 Les ensembles de la mécanique statistique

### 2.1.1 Ensemble microcanonique $NVE$

L'ensemble microcanonique est l'ensemble  $NVE$  dans lequel le nombre  $N$  de particules du système est constant, ainsi que le volume  $V$  et l'énergie totale  $E$ . Notons que cet ensemble n'est pas l'ensemble naturel des expériences. On travaille en effet plutôt à pression  $P$  constante, ou température  $T$  constante, ou potentiel chimique  $\mu$  constant. Par définition de la mécanique statistique, les variables conjuguées aux grandeurs constantes de l'ensemble fluctuent. Pour l'ensemble microcanonique, il s'agit de la pression  $P$  (variable conjuguée de  $V$ ), de la température (variable conjuguée de  $E$ ) et du potentiel chimique  $\mu$  (variable conjuguée de  $N$ ).

Les équations de Newton de la mécanique classique conservent l'énergie totale : la mécanique Newtonienne est donc la méthode naturelle pour générer les états de l'ensemble microcanonique. Ceci est réalisé par des simulations de Dynamique Moléculaire. Il existe aussi une méthode Monte Carlo développée par M. Creutz utilisant l'ensemble microcanonique, mais elle est très peu utilisée en particulier pour les systèmes moléculaires.

Les grandeurs thermodynamiques que l'on dérive dans l'ensemble microcanonique sont :

▷ La *température* :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial \ln Q(N; V; E)}{\partial E} \quad (2.1)$$

soit

$$\frac{1}{kT} = \beta = \frac{\partial \ln Q(N; V; E)}{\partial E} \quad (2.2)$$

où l'on a défini  $\beta = 1/kT$  l'inverse de la température,  $S$  et  $Q$  sont respectivement l'entropie et la fonction de partition de l'ensemble microcanonique.

▷ La *chaleur spécifique* à volume constant :

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = kT \frac{\partial \ln Q(N; V; E)}{\partial T} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q(N; V; E)}{\partial T} \quad (2.3)$$

### 2.1.2 Ensemble canonique $NVT$

Dans l'ensemble canonique  $NVT$ , le système est caractérisé par un nombre  $N$  de particules constant, un volume  $V$  constant et une température  $T$  constante. Si l'on définit  $\mathcal{H}$  le hamiltonien du système où  $\mathcal{H} = E_{cin} + U$  est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du système, la fonction de partition canonique s'écrit :

$$Q(V, \beta, N) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta \mathcal{H}(\alpha)) \quad (2.4)$$

où la somme est écrite sur tous les états  $\alpha$  possibles du système. Dans cet ensemble, toutes les valeurs de l'énergie  $E$  sont possibles, et l'on a des fluctuations d'énergie.

La grandeur thermodynamique naturelle de l'ensemble canonique est l'énergie libre  $F$  définie comme : L'énergie libre  $F(V, \beta, N)$  du système est égale à ;

$$\beta F(V, \beta, N) = -\ln(Q(V, \beta, N)) \quad (2.5)$$

On définit également la probabilité que le système soit dans la configuration  $\alpha$  par ;

$$P(V, \beta, N, \alpha) = \frac{\exp(-\beta \mathcal{H}(\alpha))}{Q(V, \beta, N)} \quad (2.6)$$

Les équations de Newton de la mécanique classique qui conservent l'énergie totale ne sont pas les équations appropriées pour générer les états  $\alpha$  de l'ensemble canonique où  $E$  fluctue. Les simulations Monte Carlo sont la méthode naturelle pour générer les états de l'ensemble canonique, mais on peut également modifier les équations de Newton de la mécanique classique pour atteindre le même objectif avec des simulations de Dynamique Moléculaire classique.

Les grandeurs thermodynamiques que l'on dérive dans l'ensemble canonique sont :

▷ L'*énergie interne* :

$$\begin{aligned}
 U(V, \beta, N) &= \frac{\partial(\beta F(V, \beta, N))}{\partial \beta} \\
 &= \sum_{\alpha} \mathcal{H}(\alpha) P(V, \beta, N; \alpha) \\
 &= \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

L'énergie interne est donc la valeur moyenne de l'Hamiltonien du système, moyenne sur l'ensemble des états  $\alpha$  possibles.

▷ La *chaleur spécifique* à volume constant :

$$\begin{aligned}
 C_v(V, \beta, N) &= -k_B \beta^2 \frac{\partial U(V, \beta, N)}{\partial \beta} \\
 &= k_B \beta^2 (\langle \mathcal{H}(\alpha)^2 \rangle - \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle^2)
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

La chaleur spécifique est donc obtenue via l'écart type des fluctuations du Hamiltonien du système.

### 2.1.3 Ensemble grand-canonique $\mu VT$

Le système est caractérisé par l'ensemble des variables suivantes : le volume  $V$  du système, la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$ . 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  $\chi$ .

Pour explorer les états de l'ensemble grand canonique, il faut des schémas qui permettent notamment de faire varier le nombre de particules dans le milieu, en ajoutant ou en enlevant des particules. Les simulations Monte Carlo sont les plus appropriées pour atteindre cet objectif. Il faut également savoir calculer le potentiel chimique  $\mu$ , ce qui n'est pas trivial.

## 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 *bricole 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 simulé 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 tridimensionnels 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

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 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, le deuxième aux interactions dites *non-liés* Van Der Waals et électrostatique (exemple : matériaux inorganiques ou ioniques).

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.

L'obtention d'un modèle de potentiel peut se faire par différentes manières ; par un calcul détaillé en mécanique quantique, en partant des résultats expérimentaux ou à partir d'hypothèses simples basées sur les propriétés physico-chimiques caractérisant le système en question. Les corrélations entre les atomes ou les molécules dans un liquide simple sont décrites par les lois de la mécanique statistique classique après avoir moyenné sur les fluctuations quantiques des électrons entourant les nucléons. Les résultats sont ainsi satisfaisants en négligeant ces fluctuations. Pour étudier un système par la mécanique classique il est nécessaire de définir un modèle d'interaction qui peut désigner en général l'ensemble des potentiels d'interactions associés aux espèces atomiques ou moléculaires.

**a. Systèmes de particules neutres**

Parmi les modèles les plus connus nous citons :

**Le modèle des sphères dures :**

Les espèces atomiques sont représentées par le modèle des sphères dures exprimé par les relations :

$$\begin{cases} U(r) = \infty & r < d \\ U(r) = 0 & r > d \end{cases} \quad (2.10)$$

$d$  étant le diamètre de la sphère dure.

**Le potentiel de *Lennard-Jones***

A une distance de séparation plus grande que celle des sphères dures, les interactions de dispersions de multipôles, entre les moments électriques instantanés d'un atome et ceux induits par un autre, sont dominantes. Elles sont toutes de type attractif et le premier terme de la série  $r^{-6}$  décrivant l'interaction dipôle-dipôle induite est de contribution importante; les autres d'ordre supérieur  $r^{-8}$  dipôle-quadrupôle,  $r^{-10}$  quadrupôle-quadrupôle... sont généralement négligeables. Le potentiel le plus utilisé est le potentiel de Lennard-Jones, connu aussi par interaction de type Van der Waals et est donnée par :

$$U_{\alpha\beta} = \sum_{\text{paires}(\alpha\beta)} 4\epsilon_{\alpha\beta} \left\{ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6 \right\} \quad (2.11)$$

$\epsilon$  caractérise la profondeur du puits de potentiel,  $\sigma$  représente la distance minimale entre deux ions voisins pour laquelle le potentiel de Lennard-Jones est nul [9].

**b. Systèmes comportant des charges**

Parmi ces modèles nous citons :

**Le modèle des sphères dures chargées :**

Si on prend le cas d'un liquide ionique, à courte distance les particules chargées sont représentées par des sphères dures afin d'éviter que les espèces de signes opposées s'interpénètrent et on assure ainsi une distance d'approche minimum effective. On peut utiliser le modèle suivant :

$$U_{\alpha\beta}(r) = \infty \quad r < d_{\alpha\beta} \quad \text{avec} \quad d_{\alpha\beta} = (d_{\alpha} + d_{\beta})/2 \quad (2.12)$$

$d_\alpha$  étant le diamètre de l'ion de l'espèce  $\alpha$ . Ce modèle d'interaction qu'on peut appliquer au cas des électrolytes s'appelle le Modèle Primitif. Le solvant est considéré comme un milieu continu de constante diélectrique  $\varepsilon$  (s'il est moléculaire certaines prescriptions doivent être ajoutées).

### Modèle d'interaction à longue portée :

Le modèle de Coulomb est l'exemple le plus couramment utilisé pour décrire les interactions à longues portées :

$$U_{\alpha\beta} = \sum_{\text{paires}(\alpha\beta)} \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\varepsilon_0 r_{\alpha\beta}} \quad (2.13)$$

où  $q_\alpha$  et  $q_\beta$  sont les charges des ions  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $r_{\alpha\beta}$  est la distance atomique,  $\varepsilon_0$  représente la permittivité du vide.

### Modèle d'interaction semi-empirique :

En réalité il n'existe pas de formule générale permettant de décrire des systèmes chargés. Cette forme est souvent une somme de paire dans les analyses et les applications théoriques. Ce sont les potentiels d'expressions empiriques basées sur des intuitions chimiques qui ont eu leurs succès dans les simulations. Souvent on élabore un modèle combinant des types choisis de potentiels adaptés à la nature du composé considéré en écrivant :

$$U(r^n) = U^C(r^n) + U^L(r^n) \quad (2.14)$$

où les termes indiquent respectivement les interactions à courte et à longue portée. Dans ce type de potentiel on peut remarquer souvent la présence de termes de Lenard-Jones, de Coulomb et des exponentielles (potentiel écranté) tenant compte des effets d'écrant des charges

## 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  $\Delta t$
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 à équilibre, 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 **poids**) 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 2.5. 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  $\Delta U$  ( $a \rightarrow n$ ) correspondante,
3. Si  $\Delta U$  ( $a \rightarrow n$ )  $< 0$ , 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  $\Delta U$  ( $a \rightarrow n$ )  $> 0$ , 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**, (1975) 226 .

- [2] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E.Teller, *J. Phys. Chem.*, **21**, (1953) 1087.
- [3] B.J. Alder, T.E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, **27**, (1957) 1208.
- [4] R.L. McGreevy, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, **A354**, (1995) 1.
- [5] R.L. McGreevy, *J. Phys : Condens. Matter*, **13**, (2001) R877.
- [6] R.L. Mc Greevy, P. Zetterström, *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295**, (2001) 297.
- [7] B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus, *J. Comp. Chem.*, **4**, (1983) 187.
- [8] W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, 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**, (1995) 5179.
- [9] N.M. Putintsev, D.N. Putintsev, *Dokl. Phys. Chem.*, **399**, (2004) 278.
- [10] D.W. Heerman, *Comput. Simul. Methods*, Springer, Berlin (1986).
- [11] J.M. Hail, *Mol. Dyn. Simul*, (1997).
- [12] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**, (1967) 98.
- [13] A. Nordsieck, *Math. Comput*, **16**, (1962) 22.
- [14] R.L. Mc Greevy, M.A. Howe, *Annu. Rev. Mater. Sci*, **22**, (1992) 217.

# Chapitre 3

## LA MODÉLISATION REVERSE MONTE CARLO (RMC)

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>44</b>
<b>3.1 La Méthode Reverse Monte Carlo (RMC)</b> . . . . .	<b>45</b>
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
<b>3.2 Discussions des Critiques sur la RMC</b> . . . . .	<b>56</b>
<b>3.3 Variations et Méthodes Connexes de la RMC</b> . . . . .	<b>58</b>
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
<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>66</b>

---

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

type  $\alpha$  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  $b_\alpha$  est la longueur de diffusion cohérente des neutrons pour un atome de type  $\alpha$ .

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 :

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

où la somme est calculée sur les  $m$  points expérimentaux et  $\sigma(Q_i)$  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 :

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

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

8. Si  $\chi_n^2$  est inférieur à  $\chi_O^2$  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  $\chi^2_O$  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  $\sigma$  joue le rôle de la température. La définition exacte de  $\chi^2$  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  $\chi^2$  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  $\chi^2$  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.
- ▷ Le RMC n'utilise pas de potentiel interatomique dans le sens conventionnel du terme,

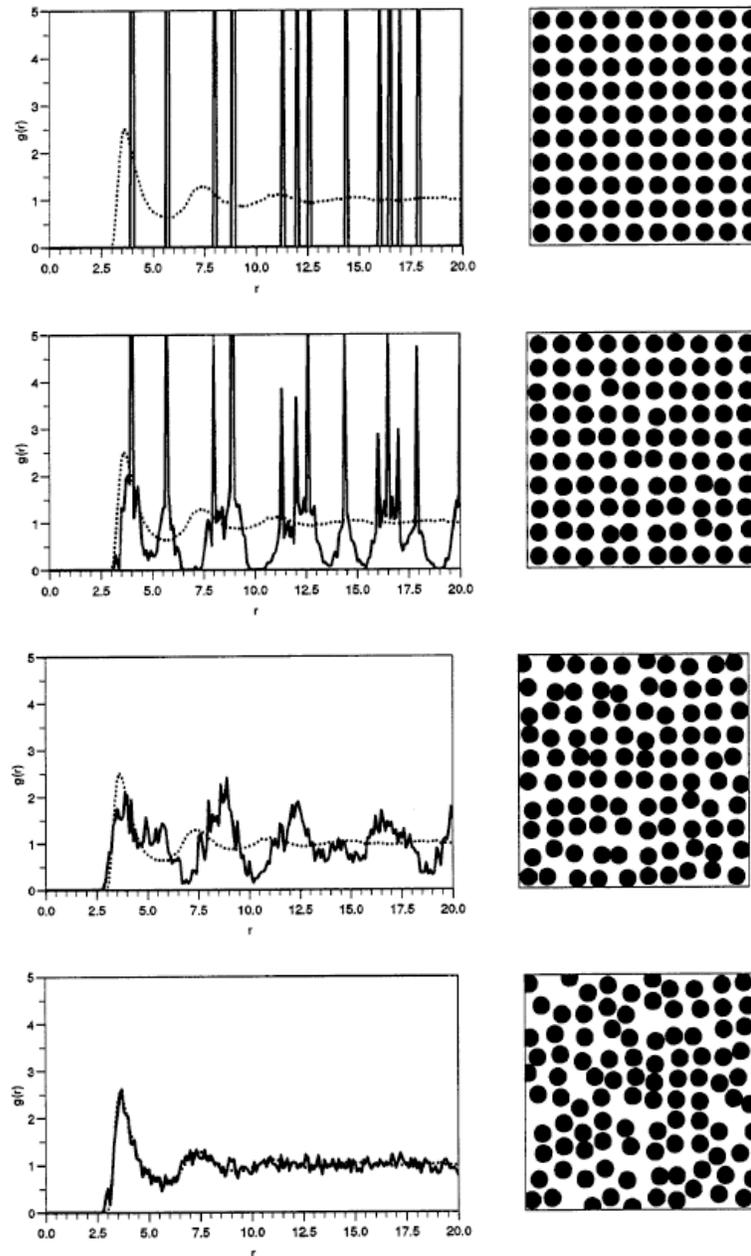


FIGURE 3.1 – Exemple de modélisation RMC d’un système d’essai simple. L’évolution de la configuration (plane) est représentée à droite, et à gauche sont comparées les fonctions  $g^C(r)$  calculé (trait continu) et  $g^E(r)$  expérimentale (pointillée).  $g^E(r)$  est obtenue par simulation MMC employant 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].

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 pourrait 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  $\chi^2$  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  $\chi^2$  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  $\chi^2$  est défini puis calculé par l'algorithme qui les ajoute simplement pour produire un  $\chi^2$  total. Les poids relatifs des jeux de données sont donc simplement liés à leurs valeurs différentes de  $\sigma$ . 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  $\beta$  à une distance comprise entre deux rayons fixes d'un atome de type  $\alpha$ . Normalement le rayon inférieur est celui de la distance de coupure entre atomes  $\alpha$  et  $\beta$ . La contrainte est que ce nombre de coordination des atomes  $\beta$  autour d'un atome  $\alpha$  soit égal à un nombre entier choisi. En dénotant  $f_{RMC}$  la fraction d'atomes  $\alpha$  satisfaisant la contrainte de coordination, et  $f_{req}$  la fraction exigée, le terme

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

est simplement ajouté au  $\chi^2$  total. La pondération de la contrainte de coordination est contrôlée par la valeur de  $\sigma_{coord}$ . Si cette valeur est très faible (en fait nulle) la contrainte est forte c'est à dire qu'un atome  $\alpha$  ayant atteint la coordinnence exigée ne le perdra pas. Une valeur plus importante de  $\sigma_{coord}$ , i.e. une contrainte faible, favorisera la probabilité qu'un atome  $\alpha$  adopte et garde la coordinnence choisie. Il est clair que plusieurs contraintes de coordination peuvent être traitées en même temps en ajoutant leurs  $\chi_{coord}^2$  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 CS<sub>2</sub> 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 chère 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 coûtent 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 distances entre atomes trop petites et non physiques. Donc, si la différence entre

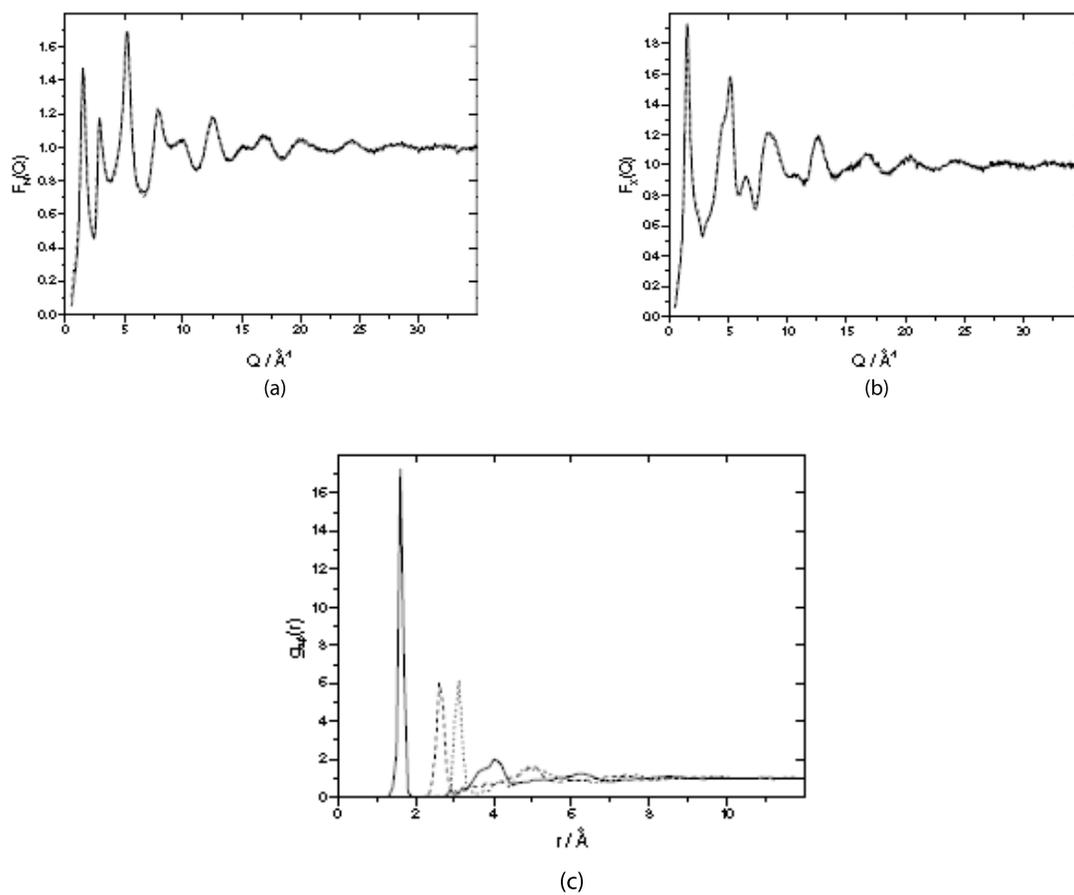


FIGURE 3.2 – Facteurs de structure expérimentaux (courbes continues) pour du silice ( $\text{SiO}_2$  vitreux) mesurés par (a) diffraction des neutrons et (b) diffraction des rayons X et comparés aux affinements RMC (tirets). En (c) sont représentés les facteurs de structure partiels  $g_{\text{SiO}}(r)$  (trait continu),  $g_{\text{OO}}(r)$  (tirets) et  $g_{\text{SiSi}}(r)$  (pointillé) obtenus du modèle RMC.

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 orientations 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 ; cela parce 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*) 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  $(\text{K}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  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 cor-

recte. 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 *Rasoir 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 côté des

grands pics. Pour cette raison, une nouvelle méthode a été développée pour les matériaux cristallins. Elle est décrite dans la prochaine section.

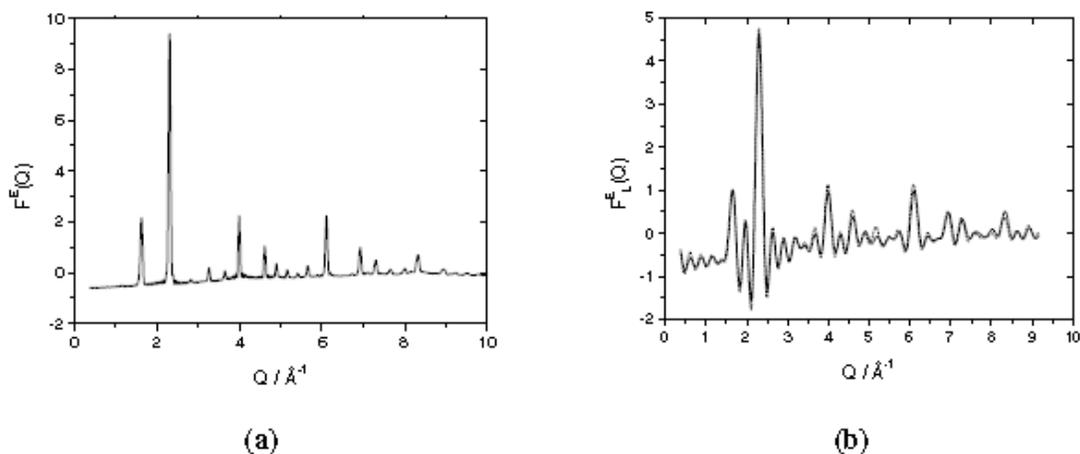


FIGURE 3.3 – (a) Facteur de structure expérimental  $S^E(Q)$  pour  $ND_4Cl$  [34] (b) sa convolution  $S_L^E(Q)$  (courbe continue) et son affinement RMC (tirets).

### 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  $\sigma$  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  $\sigma(r < r_0) \approx 0$ , 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.

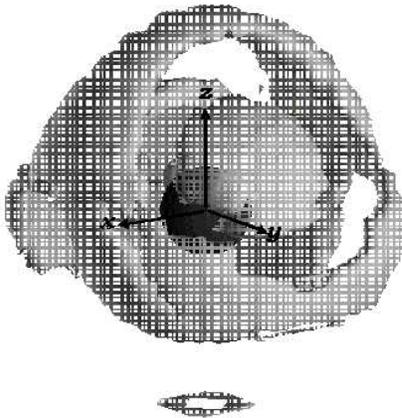


FIGURE 3.4 – La fonction de densité spatiale de l’eau déterminée par modélisation EPSR [31] Au centre de l’image se voient une molécule d’eau et un repère cartésien. Les surfaces de densité autour de cette molécule centrale correspondent à la densité relative des molécules d’eau en fonction des coordonnées polaire  $(r, \theta, \varphi)$  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 pic 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 vu algorithmique [12,13,42–45], comme cité ci-dessus, cette technique additionne dans le paramètre  $\chi^2$  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  $\omega$ . La nouvelle forme du  $\chi^2$  est alors exprimée par,

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

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**, (1988) 359.
- [2] R.L. McGreevy and M.A. Howe, Ann. Rev. Mat. Sci. **22**, (1992) 217.
- [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**, (1990) 423.
- [5] R.L. McGreevy, M.A. Howe and J.D. Wicks, Studsvik Neutron Research Laboratory internal report, (1993).
- [6] V.M. Nield, D.A. Keen and R.L. McGreevy, Acta Cryst. **A51**, (1995) 763.
- [7] A. Mellergård and R.L. McGreevy, Acta Cryst. **A55**, (1999) 783.
- [8] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, J. Phys. Chem. **21**, (1953) 1087.
- [9] R.L. McGreevy, J. Phys. : Cond. Matter, **13** (2001) R877-913.
- [10] V. Gerold and J. Kern, Acta. Metallurgica, **35**, (1987) 393.
- [11] W. Schweika and H-G. Haubold, Phys. Rev. B, **37**, (1988) 9240.
- [12] M. Kotbi, H. Xu, M.Habchi, Z. Dembahri, Phys. Letters A, **315**, (2003) 463.
- [13] G. Opetal, T. Petersen, B. O'Malley, I. Snook, D.G. McCulloch, N.A. Marks, I. Yarovsky, Mol. Sim. **28**, (2002) 927.
- [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**, (2003) 8565.
- [15] R.L. McGreevy and L. Pusztai, Proc. Roy. Soc. **A430** (1990) 241.

- [16] Y. Waseda, S. Kang, K. Sugiyama, M. Kimura and M. Saito, *J. Phys. : Cond. Matter* **12**, (2000) 195.
- [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.* **A346**, (1994) 394.
- [18] J.D. Wicks and R.L. McGreevy, *Phase Transitions* **61**, (1997) 195.
- [19] J.C. McLaughlin, *J. Mol. Graphics and Modelling* **17**, (1999) 275.
- [20] J.D. Wicks, L. Börjesson, G. Bushnell-Wye, W.S. Howells and R.L. McGreevy, *Phys. Rev. Lett.* **74**, (1995) 726.
- [21] S. Kugler, L. Pusztai, L. Rosta, R. Bellissent and P. Chieux, *Phys. Rev. B*, **48**, (1993) 7685.
- [22] D.A. Keen, *Phase Transitions*, **61**, (1997) 109.
- [23] S. Kohara, Private communication, (2001).
- [24] L. Pusztai and R.L. McGreevy, *J. Neutron Res.* **8**, (1999) 17.
- [25] L. Karlsson and R.L. McGreevy, *Solid State Ionics*, **76**, (1995) 301.
- [26] M.A. Howe, *Mol. Phys.* **69**, (1990) 161.
- [27] M. Stolz, R. Winter, W.S. Howells, R.L. McGreevy and P.A. Egelstaff, *J. Phys. : Cond. Matter* **6** (1994) 3619.
- [28] M. Scheider, A.N. North and J.C. Dore, *Mol. Sim.* **11**, (1993) 345.
- [29] M.A. Howe, R.L. McGreevy, L. Pusztai and Borzsak, *Phys. Chem. Liq.* **25**, (1993) 204.
- [30] A.K. Soper, *in Neutron scattering data analysis* ed. M.W. Johnson, IOP conference series **107**, (1992) 192.
- [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** (1992) 6703.
- [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** (1999) 297.
- [35] R.L. McGreevy and A. Mellergård, *AIP Conf. series* **479** (1999) 19.
- [36] A. Mellergård and R.L. McGreevy, *Chem. Phys.* **261**, (2000) 267.

- [37] G. Toth and A. Baranyai, *J. Chem. Phys.* **107**, (1997) 7402.
- [38] G. Toth, L. Pusztai and A. Baranyai, *J. Chem. Phys.* **111**, (1999) 5620.
- [39] S. Adams and J. Swenson, *Phys. Rev. Lett.* **84**, (2000) 4144.
- [40] W. Schommers, *Phys. Rev.* **A28** (1983) 3599.
- [41] A.K. Soper, *Chem. Phys.* **202** (1996) 295.
- [42] T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D. G. McCulloch, G. Opletal, *Carbon*, **41**, (2003) 2403.
- [43] G. Opletal, T.C. Petersen, B. O'Malley, I.K. Snook, D.G. McCulloch, I. Yarovsky, *Comp. Phys. Comm.* **178**, (2008) 777
- [44] M. Habchi, S.M. Mesli, M. Kotbi and H. Xu, *Eur. Phys. J. B*, **85** (2012) 255.
- [45] S.M. Mesli, M. Habchi, M. Kotbi, H. Xu, *Cond. Matter Phys.*, **16**, (2013) 13602 :1-8.

# Chapitre 4

## MODÉLISATION STRUCTURALE DU $\text{LiCl}6\text{H}_2\text{O}$ PAR LA HRMC

### Sommaire

---

<b>Introduction</b>	<b>69</b>
<b>4.1 Présentation du Système Étudié</b>	<b>70</b>
<b>4.2 Caractérisation Structurale</b>	<b>71</b>
<b>4.3 Détails de la Simulation HRMC</b>	<b>74</b>
4.3.1 Paramètres structuraux du système microscopique	74
4.3.2 Élaboration de la configuration initiale	75
4.3.3 Déroulement de la simulation HRMC	76
<b>4.4 Résultats et Discussions</b>	<b>78</b>
4.4.1 Fonctions de distribution partielles	79
4.4.2 Fonctions de distribution de paire	80
<b>Conclusion</b>	<b>85</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>86</b>

---

### Introduction

Vu leur importance, les solutions aqueuses ioniques ont fait l'objet de nombreux travaux [1–9] en vue de comprendre leurs comportements. En particulier, les solutions aqueuses de chlorure de lithium  $\text{LiClRH}_2\text{O}$  où  $\mathbf{R}$  est le rapport du nombre de moles d'eau par mole de sel.

Ces solutions présentent des propriétés physicochimiques très intéressantes, selon la concentration et l'état thermodynamique. Elles ont été sujet de nombreuses études, en utilisant une large variété de techniques : expérimentales, théoriques et simulations numériques [10–18]

## 4.1 Présentation du Système Étudié

Le système étudié est une solution d'électrolyte aqueux de chlorure de lithium avec un rapport  $\mathbf{R}=6$ . Les solutions ioniques aqueuses concentrées peuvent facilement former un verre lors d'un refroidissement rapide [19–21]. Ces systèmes, suivant la charge des cations, offrent un grand domaine de concentration où l'état vitreux peut être obtenu pour des vitesses de trempe supérieures à  $2\text{Ks}^{-1}$ . De nombreuses propriétés des solutions aqueuses électrolytiques proviennent de la liaison d'hydrogène et en particulier de la compétition entre les forces dipolaires dues à l'eau et les interactions existantes.

Les liaisons d'hydrogène ont deux principales propriétés, d'une part elles sont orientées, ainsi elles sont à l'origine d'édifices moléculaires bien définis, d'autre part leurs énergies de formation à la température ambiante sont de l'ordre de  $K_B T$ , ce qui explique qu'à cette température les édifices moléculaires sont stables, mais demanderont une petite quantité d'énergie pour être modifiés [17].

Le Chlorure de Lithium  $\text{LiCl}$  aqueux est l'un des électrolytes susceptible d'être étudié structurellement presque complètement par suite de l'existence d'isotopes stables de l'Hydrogène  $\text{H}$ , du Lithium  $\text{Li}$  et celui du Chlore  $\text{Cl}$  dont les longueurs de diffusion cohérente sont très différentes. L'isotope de l'hydrogène étant d'un très grand intérêt pour l'expérience de diffusion neutronique, par contre, ceux du Lithium et du Chlore présentent néanmoins certains inconvénients. En effet la section efficace importante d'absorption du  $^6\text{Li}$  diminue fortement la sensibilité du signal diffracté, et le  $^{37}\text{Cl}$  s'avère excessivement cher vue sa faible abondance [22].

Les méthodes de simulations telles que la Dynamique Moléculaire et Monte Carlo, présentées précédemment, examinent généralement des systèmes de concentrations faibles ou moyennes. En plus de la difficulté de proposer un modèle d'interactions réaliste, elles se basent sur un système microscopique dont le nombre de molécules ou d'atomes est limité, pour fournir des échantillonnages fiables des propriétés statistiques de la solution réelle. Ainsi, si le nombre de particules est suffisamment élevé afin d'avoir de bons résultats statistiques, le temps nécessaire à la simulation pour atteindre la convergence devient plus long.

En plus, les simulations classiques n'explorent que des électrolytes aqueux à la température ambiante ou élevée et non pas en état surfondu ou vitreux, à cause sans doute du temps de calcul trop long exigé par ces derniers.

La méthode RMC présentant ainsi plus de souplesse, utilisant des cellules élémentaires de simulation de taille plus grande en se basant essentiellement sur les données expérimentales disponibles.

Des données expérimentales sont obtenues par diffusion de neutrons sur des solutions aqueuses et en particulier sur celles du chlorure de lithium de type  $\text{LiClRH}_2\text{O}$  par substitution isotopique de tous les éléments constituant le système. Dans notre cas, nous utilisons quatre (04) Fonctions de Corrélations Partielles issues de l'expérience de diffusion neutronique [16, 23, 24]. Chacune de ces fonctions représente un type de combinaison de fonctions de corrélations de paire  $g_{ij}(r)$  où les indices  $i$  et  $j$  désignent l'une des espèces atomiques O, H, Cl, Li constituant la solution.

## 4.2 Caractérisation Structurale

Pour décrire un système à  $N$  atomes on doit déterminer les facteurs de structure partiels par la diffusion de neutrons. Pour cela il faut disposer de tous ces facteurs dont le nombre est égal à  $\frac{N(N+1)}{2}$ . En expérience la mesure de ces derniers est effectuée de manière que le poids de  $S_{\alpha\beta}(Q)$  soit différent d'une mesure à l'autre. Ceci se fait par la substitution isotopique qui permet d'utiliser différentes longueurs de diffusion cohérentes  $b_\alpha$ . Comme il n'existe pas toujours des isotopes pour tous les constituants, les facteurs de structure individuels ne peuvent pas être tous déterminés. On mesure alors des combinaisons de ces fonctions de sorte que l'on peut écrire l'équation (I.18) comme :

$$\begin{aligned} S(Q) &= \sum_{ij=1}^N W_{ij} S_{ij}(Q) \\ &= \sum_{l=1}^N W_l S_l(Q) \end{aligned} \quad (4.1)$$

$S_l(Q)$  étant une somme partielle correspondant à un type de corrélations combinées. En prenant l'exemple de la solution aqueuse de chlorure de lithium  $\text{LiClRH}_2\text{O}$ , on obtient, pour

ce composé de quatre constituants, en écrivant l'équation 4.1 sous la forme :

$$\begin{aligned}
S(Q) &= W_{11}S_{11}(Q) + 2(W_{12}S_{12}(Q) + W_{13}S_{13}(Q) + W_{14}S_{14}(Q)) \\
&+ W_{22}S_{22}(Q) + 2(W_{23}S_{23}(Q) + W_{24}S_{24}(Q)) \\
&+ W_{33}S_{33}(Q) + 2W_{34}S_{34}(Q) \\
&+ W_{44}S_{44}(Q)
\end{aligned} \tag{4.2}$$

avec  $W_{ij} = c_i c_j b_i b_j$  où  $i, j = 1, 2, 3, 4$  indiquant respectivement les atomes O, H, Cl, Li. La substitution isotopique hydrogène/deutérium permet d'obtenir les types de corrélations représentées respectivement par  $S_{XX}$ ,  $S_{XH}$ ,  $S_{HH}$ . Pour cela l'équation précédente s'écrit sous la forme :

$$S(Q) = c_X^2 b_X^2 S_{XX}(Q) + 2c_X b_X c_H b_H S_{XH}(Q) + c_H^2 b_H^2 S_{HH}(Q) \tag{4.3}$$

où  $c_X = \sum_i c_i$  et  $b_X = \sum_i c_i b_i / c_X$  avec  $X \neq H$  et  $i = O, H, Cl, Li$ . Les trois fonctions peuvent être déterminées par l'expérience en effectuant des mesures sur trois échantillons possédant des pourcentages de deutérium différents calculés de telle sorte que le déterminant caractéristique  $|c_i c_j b_i b_j|$  soit maximal afin que la résolution des équations soit la plus précise possible. En général, et pour la facilité expérimentale, aux deux échantillons complètement protoné et complètement deutéré, on associe l'échantillon 50/50. Les sommes partielles figurant dans l'équation 4.3 seront :

$$S_{XX}(Q) = W'_{11}S_{11}(Q) + W'_{13}S_{13}(Q) + W'_{14}S_{14}(Q) + W'_{34}S_{33}(Q) \tag{4.4}$$

avec  $W'_{ij} = \frac{W_{mn}}{\sum_{mn} W_{mn}}$ ,  $W_{ij} = W_{mn}$ ,  $mn \neq 2$  et  $i, j = 1, 3, 4$

$$S_{XH}(Q) = W''_{21}S_{21}(Q) + W''_{23}S_{23}(Q) + W''_{24}S_{24}(Q) \tag{4.5}$$

avec  $W''_{ij} = \frac{c_i b_i}{\sum_{mn} c_m b_m} W''_{mn}$ ,  $W''_{mn} = c_i b_i$  et  $i, j \neq 2$

$$S_{HH}(Q) = 1 \quad S_{22}(Q) = S_{HH}(Q) \tag{4.6}$$

Les signes *prime* et *seconde* dans les équations (4.4 et 4.5) indiquent les nouvelles valeurs des coefficients après normalisation des sommes partielles. On peut aussi déterminer les fonctions de distribution partielles  $G_{XX}(r)$ ,  $G_{XH}(r)$ ,  $G_{HH}(r)$  pour une description directe

du système dans l'espace réel. Pour cela on doit calculer la transformée de Fourier des expressions (4.4, 4.5 et 4.6)

Nous rappelons que seule le facteur de structure total est mesurable directement par diffusion des neutrons. Avec la technique de substitution isotopique on peut obtenir certains facteurs de structure partiels. De là, les fonctions de distribution partielles sont déduites par une transformée inverse de Fourier. La fonction de distribution totale s'écrit d'une manière générale :

$$\begin{aligned} G(r) &= \sum_{\alpha\beta=1}^N W_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}(r) \\ &= \sum_{l=1}^N W_l G_l(r) \end{aligned} \quad (4.7)$$

La dernière équation se présente sous une forme plus adaptée à la technique de substitution isotopique.  $G_l(r)$  est une somme partielle de fonctions combinées de paires  $g_{ij}(r)$  ( $i, j = O, H, Cl, Li$ ) correspondant à un type de corrélations  $l$  de poids indiqué par le coefficient  $W_l$ . La différence est importante entre la longueur de diffusion cohérente de l'hydrogène et de son isotope le deutérium, la substitution isotopique du couple hydrogène/deutérium correspond ainsi à une variation plus grande en comparaison aux autres éléments constituant la solution. De cette manière il est obtenu les trois fonctions de distribution partielles [16,24]  $G_{XX}(r)$ ,  $G_{XH}(r)$ ,  $G_{HH}(r)$ , en remplaçant  $b_i$  et  $c_i$  par leur valeurs.

L'expression de  $G_{XX}(r)$  correspondant aux corrélations XX entre les atomes autres que l'hydrogène s'écrit :

$$\begin{aligned} G_{XX}(r) &= 0.685g_{OO}(r) + 0.370g_{OCl}(r) - 0.085g_{OLi}(r) + 0.050g_{ClCl}(r) \\ &\quad - 0.023g_{ClLi}(r) + 0.026g_{LiLi}(r) \end{aligned}$$

en remarquant que les coefficients relatifs aux corrélations ClLi et LiLi sont faibles devant les autres et qu'ils sont négligeables, l'expression de  $G_{XX}(r)$  devient :

$$G_{XX}(r) = 0.685g_{OO}(r) + 0.370g_{OCl}(r) - 0.085g_{OLi}(r) + 0.050g_{ClCl}(r) \quad (4.8)$$

Les fonctions partielles concernant les corrélations XH entre l'hydrogène et un autre atome différent X, et HH entre deux hydrogènes sont respectivement exprimées par :

$$G_{XH}(r) = 0.828g_{OH}(r) + 0.224g_{ClH}(r) - 0.051g_{LiH}(r) \quad (4.9)$$

$$G_{HH}(r) = g_{HH}(r) \quad (4.10)$$

Notons que seule la fonction de paire atomique  $g_{\text{HH}}(r)$  est obtenue directement par l'expérience.

Une autre équation correspondant à toutes les corrélations de paire faisant intervenir l'atome du chlore Cl et un autre atome appelée Cl $\alpha$  est obtenue par une substitution isotopique du chlore  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  sur un échantillon deutéré de LiCl6D<sub>2</sub>O à l'état thermodynamique étudié [23]. L'expression correspondante s'écrit :

$$G_{\text{Cl}\alpha} = 0.280g_{\text{ClO}}(r) + 0.642g_{\text{ClD}}(r) + 0.104g_{\text{ClCl}}(r) - 0.025g_{\text{ClLi}}(r)$$

et étant donné les corrélations de paire,  $g_{\text{ClD}}(r) = g_{\text{ClH}}(r)$ , il vient :

$$G_{\text{Cl}\alpha} = 0.280g_{\text{ClO}}(r) + 0.642g_{\text{ClH}}(r) + 0.104g_{\text{ClCl}}(r) - 0.025g_{\text{ClLi}}(r)$$

En ne gardant que les termes de contribution importante relatifs aux fonctions  $g_{\text{ClO}}(r)$ ,  $g_{\text{ClH}}(r)$  et  $g_{\text{ClCl}}(r)$ , l'expression de  $G_{\text{Cl}\alpha}$  devient :

$$G_{\text{Cl}\alpha} = 0.280g_{\text{ClO}}(r) + 0.642g_{\text{ClH}}(r) + 0.104g_{\text{ClCl}}(r) \quad (4.11)$$

En négligeant les corrélations du lithium, après n'avoir tenu compte que des corrélations les plus significatives le nombre de fonctions inconnues dans les équations 4.8 à 4.11 diminue. Il se réduit aux cinq (05) fonctions  $g_{\text{OO}}(r)$ ,  $g_{\text{OH}}(r)$ ,  $g_{\text{ClO}}(r)$ ,  $g_{\text{ClH}}(r)$ ,  $g_{\text{ClCl}}(r)$ . Ces équations sont insuffisantes pour tenter d'appréhender toutes les corrélations de paire possibles dont le nombre totale est de (10) dix. A l'aide de la méthode HRMC qui s'appuie sur ces données expérimentales (comme la RMC), nous avons la possibilité d'ajouter, en plus des contraintes géométriques (cut-off) et de coordination, des contraintes supplémentaires d'énergie. Elle permet de calculer et de raffiner les fonctions de corrélations de paire individuelles et de nous renseigner sur les détails structuraux du système.

## 4.3 Détails de la Simulation HRMC

### 4.3.1 Paramètres structuraux du système microscopique

La densité atomique [20]  $\rho$  ( $\text{at}/\text{\AA}^3$ ) est calculée à partir de la concentration  $c$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) pour  $\mathbf{R}=6$  où six molécules d'eau correspondent à une molécule de LiCl. La température est fixée par les données expérimentales constituées de quatre fonctions de distributions partielles présentées au paragraphe précédent ;  $G_{\text{XX}}(r)$ ,  $G_{\text{XH}}(r)$ ,  $G_{\text{HH}}(r)$  et  $G_{\text{Cl}\alpha}(r)$ . L'électrolyte

aqueux LiClRH<sub>2</sub>O est constitué de quatre (04) espèces atomiques (O, H, Cl, Li) qui correspondent à dix (10) fonctions de corrélations de paire individuelles  $g_{ij}(r)$ .

Malgré le nombre limité de données expérimentales disponibles, La RMC détermine toutes les corrélations de paire  $g_{ij}(r)$ , mais elles sont, soit accompagnées d'artéfacts (pics parasites pour quelques paires d'atomes) ou bien parfois insignifiantes. Nous tenterons d'en obtenir un nombre maximum de distributions de paire en se servant de la simulation HRMC.

### 4.3.2 Élaboration de la configuration initiale

La configuration initiale est constituée de molécules H<sub>2</sub>O qui sont soumises aux contraintes de coordination, et dont les dipôles sont désordonnés. Les atomes d'Oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) tandis que les ions Li<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> sont placés de façon aléatoire dans les interstices. La cellule élémentaire de simulation est cubique, de longueur  $L$  et contient le nombre total d'atomes  $N$  auquel correspond une densité calculée pour chaque état thermodynamique de l'électrolyte défini par une température  $T$  (Tableau 4.1). Les conditions aux limites utilisées pour répliquer la cellule élémentaire à l'infini simulant ainsi le système macroscopique. Les déplacements aléatoires des atomes  $\delta_i$  et les distances de contact  $s_{ij}(i, j = \text{O, H, Cl, Li})$  sont prises dans les mêmes conditions et l'ordre de grandeurs que celles de l'étude de l'eau pure [25].

Tableau 4.1 –  $N_i$  indique le nombre d'atomes de l'espèce  $i$  ( $i = \text{O, H, Cl, Li}$ ),  $\rho$  la densité atomique totale et  $L$  la longueur de la boîte de simulation et  $T$  la température du système.

	$N_{\text{O}}$	$N_{\text{H}}$	$N_{\text{Cl}}$	$N_{\text{Li}}$	$N$	$\rho$	$L$	$T$
<i>Liquide</i>	864	1728	144	144	2880	0.09394	31.297	300
<i>verre</i>	864	1728	144	144	2880	0.09599	31.0734	120

Le programme de simulation RMC [26] est d'abord exécuté sans utiliser les données expérimentales. On part de la configuration initiale avec les contraintes géométriques de la molécule H<sub>2</sub>O. Les distances d'approche minimum supposées sont affectées de valeurs initiales  $s_{ij}^{(0)}$  (tableau 4.2) qui correspondent à la position présumée des pics des  $g_{ij}(r)$ . Les déplacements aléatoires maximums  $\delta_i$  sont faibles pour les atomes O et H, de l'ordre de

0.05Å, afin de préserver la molécule H<sub>2</sub>O et de 0,3Å pour les ions Li<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>.

Tableau 4.2 –  $s_{ij}$ (Å) distances d’approche minimum entre les paires atomiques,  $s_{ij}^{(0)}$ (Å) sont utilisées pour obtenir un fluide de sphères dures avant d’introduire les données expérimentales

	OO	OH	OCl	OLi	HH	HCl	HLi	ClCl	ClLi	LiLi
$s_{ij}$ (Å)	2	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

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.

### 4.3.3 Déroulement de la simulation HRMC

Une fois la configuration initiale est établie, les données expérimentales représentées par les quatre fonctions de distributions partielles  $G_{XX}(r)$ ,  $G_{XH}(r)$ ,  $G_{HH}(r)$  et  $G_{Cl\alpha}(r)$  sont ensuite introduites avec une même déviation standard  $\sigma$  égale à 0.01 et **sans contrainte d’énergie**. Les courbes observées sont celle des fonctions de corrélations partielles  $H_{ij}(r)$  ( $i, j = XX, XH, HH, Cl\alpha$ ). Le paramètre  $\chi^2$  correspondant, qui exprime la différence entre les courbes de simulation et celles de l’expérience entame aux premières étapes une décroissance rapide puis continue toujours à diminuer. La simulation est poursuivie en ajustant à chaque étape les valeurs du déplacement maximum des atomes  $\sigma_i$  et en calculant le taux d’acceptation correspondant pour contrôler la progression des itérations. Quand  $\chi^2$  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. A la convergence le taux d’acceptation est relativement bas, de l’ordre de 5% à 6%, ceci est dû aux nombreuses contraintes imposées.

Une fois la convergence est atteinte, nous pouvons représenter les fonctions de distribution de paire, et par la suite discuter la structure du système en question. Cette étape de calculs, dans notre travail, représente une simulation RMC conventionnelle.

Une deuxième étape de calculs est nécessaire dans le cas de notre système, et dans tous

les cas présentant un manque de données expérimentales; faute d'absence ou d'indisponibilité d'isotopes stables et de grande abondance. Ils sont aussi concerné les systèmes dont les résultats expérimentaux sont affecté d'erreurs systématiques. Dans cette phase de calculs, nous passons à l'hybridation de la RMC. Cette technique consiste à introduire une contrainte d'énergie, en plus des contraintes géométriques couramment dérivées des données expérimentales et qui sont utilisées dans l'élaboration de la configuration initiale. La combinaison est archivée par l'ajout d'un terme d'énergie de Boltzmann pondérée  $\Delta U/kT$  à  $\chi^2$  total, de la même manière que d'autres contraintes. Le paramètre  $\chi^2$  s'exprime alors par l'équation 3.10,

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

où  $U$  désigne l'énergie potentielle totale,  $\omega$  est un paramètre de pondération qui va de 0 à 1 et  $T$  représente la température du système.

Le critère d'acceptation des configurations exprimé par la probabilité conditionnelle est maintenant écrit comme (équation 3.11) :

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

où  $\Delta U = U_{new} - U_{old}$ .  $U_{new}$  et  $U_{old}$  sont les énergies des nouvelles et des anciennes configurations, respectivement.

L'énergie du système est calculée en utilisant le potentiel de Yukawa, appelé aussi le potentiel de Coulomb écranté [27, 28]

$$U_{ij} = C \frac{\alpha_i \alpha_j \exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}} \quad (4.12)$$

où  $\alpha_i$  est la fraction de la charge correspondant à l'espèce atomique  $i$  et  $r_{ij}$  est la distance entre deux espèces différentes  $i$  et  $j$  et varie avec un pas de longueur égale à  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $C = 1/4\pi D$  est la constante du potentiel de Coulomb, tandis que  $\kappa = (Dk_B T / \rho e^2)^{-1/2}$ .  $D$  correspond à la constante diélectrique de l'eau à la température ambiante et  $\rho$  la densité totale correspondante.  $e$  correspond à la charge électronique. Le potentiel de Yukawa est très important dans les différentes branches de la physique, par exemple en physique des plasmas, la physique atomique et la physique nucléaire. Comme proposé par **Hideki Yukawa** en **1939**, ce potentiel est utilisé à une échelle inférieure à celle de l'atome. Il peut être aussi utilisé à l'échelle atomique, comme dans notre cas.

Le choix d'un modèle de potentiel d'interaction, en fonction des propriétés chimiques et physiques des atomes et des molécules constituant le système servira à éliminer les structures

non-physiques de manière très efficace. Nous avons choisi le potentiel de Yukawa afin de tenir en compte des interactions à longue portée et de l'effet d'écran. Nous avons appliqué le potentiel à travers toute la cellule de simulation et entre tous les composants de la solution ; molécules d'eau et ions.

La molécule d'eau est représentée par des charges partielles en unité électronique de  $-0.8476$  pour l'Oxygène et de  $+0.4238$  pour chacun des atomes Hydrogène [29, 30] (Tableau 4.3).

Tableau 4.3 – fractions de charges partielles en unité de charge de l'électron  $e$  attribuées aux espèces atomiques  $i$  constituant la solution.

$i$	O	H	Li <sup>-</sup>	Cl <sup>+</sup>
$\alpha_i$	-0.8476	+0.4238	+1	-1

## 4.4 Résultats et Discussions

Dans cette partie nous présentons l'analyse des résultats obtenus lors des deux phases de simulation RMC et HRMC, ainsi que les différentes conclusions concernant la comparaison des résultats des deux techniques. En effet nous retenons les configurations correspondant à la convergence pour tracer les fonctions de distribution partielles et de paire, afin d'observer les corrélations radiales, et de discuter certains paramètres structuraux de notre système aux états thermodynamiques liquide et vitreux. Nous poursuivons la simulation RMC en introduisant la contrainte d'énergie pour collectionner de nouvelles configurations, les tracer et les confronter à celles obtenues lors de la simulation RMC classique.

La discussion des résultats sera organisée en deux parties ; les distributions partielles seront discutées en premier lieu, afin de vérifier : l'écart entre les fonctions expérimentales et calculées, la convergence des courbes et l'effet de la contrainte de potentiel ou de l'énergie potentielle sur les configurations obtenues par simulation RMC. Une deuxième partie sera consacrée aux corrélations de paire : Eau-Eau, Eau-Ions et Ion-Ions, permettant ainsi d'observer les paramètres structuraux.

## 4.4.1 Fonctions de distribution partielles

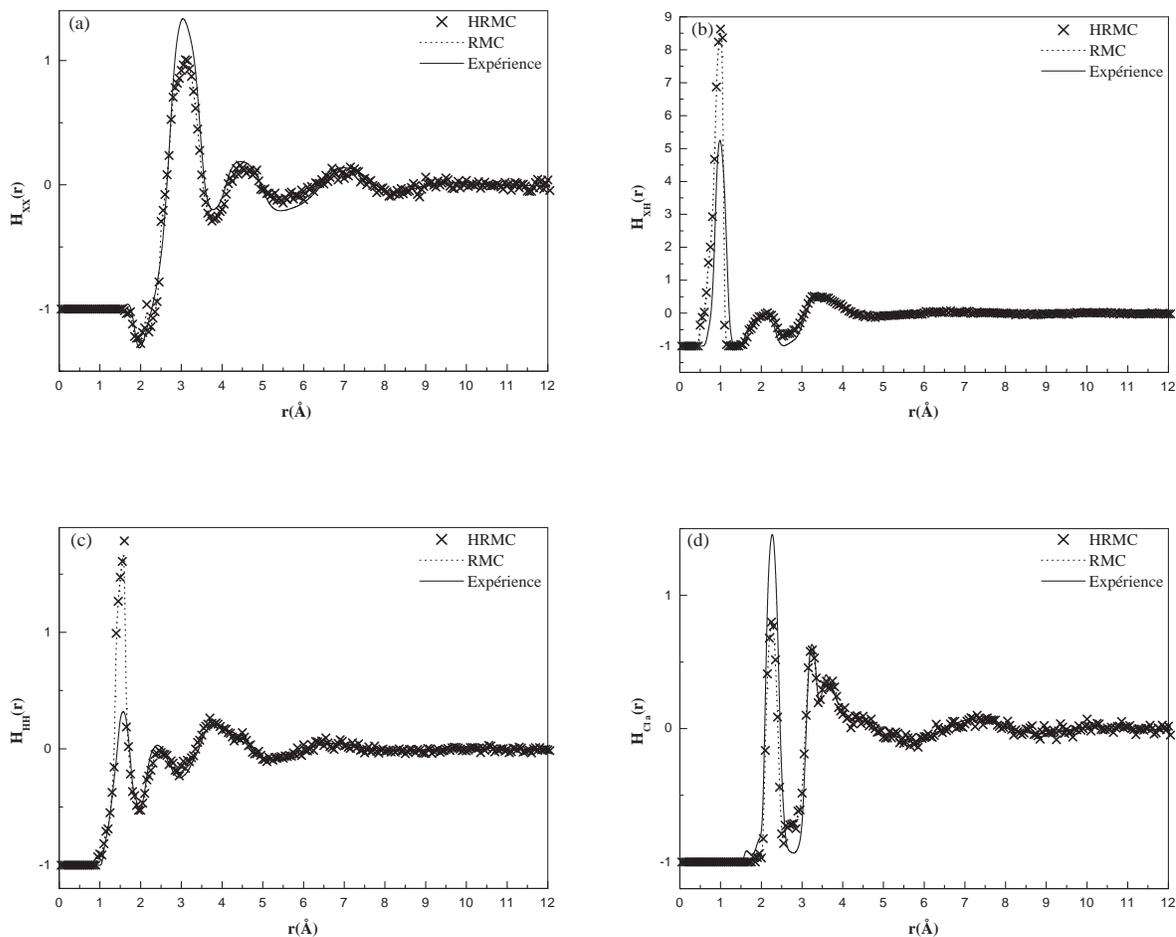


FIGURE 4.1 – Fonctions de distribution Partielles  $G_{ij}(r)$  du  $\text{LiCl6H}_2\text{O}$  à l'état vitreux : représentées par leurs fonctions équivalentes  $H_{ij}(r) = G_{ij}(r) - 1$ ,  $X$  représente toutes les espèces atomiques, sauf l'Hydrogène, tandis que  $\text{Cl}\alpha$  représente les corrélations entre un Cl et toutes les autres espèces.

Les résultats de la simulation RMC concernant les quatre fonctions de distribution partielles,  $G_{XX}(r)$ ,  $G_{XH}(r)$ ,  $G_{HH}(r)$ ,  $G_{\text{Cl}\alpha}(r)$  représentées par leurs fonctions équivalentes  $H_{ij}(r) = G_{ij}(r) - 1$  avec  $(ij = \text{XX}, \text{XH}, \text{HH}, \text{Cl}\alpha)$  montrent une bonne concordance avec les courbes expérimentales (Figure 4.1). La fonction  $H_{\text{HH}}(r)$  est bien reproduite, résultat attendu, étant donnée qu'elle est la seule fonction obtenue directement par l'expérience (Fi-

gure 4.1.c). Nous pouvons remarquer tout de même que les pics intramoléculaires dans les partielles calculées  $H_{XH}(r)$   $H_{HH}(r)$  (Figure 4.1.b et c) sont de forte intensité. Sachant que pour  $r < 1.5\text{\AA}$ , les corrélations Oxygène-Hydrogène sont les plus importantes dans la fonction  $H_{XH}(r)$ , et ceci est dû aussi aux trois contraintes imposées à la molécule d'eau dans le domaine intramoléculaire.

Par ailleurs, il est remarquable qu'à cet état thermodynamique (verre), le premier pic de  $H_{Cl\alpha}(r)$  et de  $H_{XX}(r)$  calculées par RMC est moins prononcé que dans les courbes expérimentales. Celui de l'expérience est plus abrupt pour la première courbe. A travers l'observation de la courbe  $H_{XX}(r)$ , le verre présente une structure plus ordonnée allons jusqu'à plus de  $10\text{\AA}$ . Ceci justifie notre intérêt de choisir cet état thermodynamique et nous permet une meilleure observation de possibles changements en introduisant la contrainte supplémentaire de potentiel.

Concernant les fonctions calculées par simulation HRMC, nous nous sommes contenté d'observer les résultats obtenus correspondant à un temps de simulation égal à celui du premier cas. En comparant avec la simulation RMC, l'écart entre les courbes obtenues par HRMC et les courbes expérimentales n'est pas très accru. Tous les résultats obtenus montrent un bon accord et une concordance claire entre les fonctions calculées et celles obtenues expérimentalement. Il n'y a aucune divergence entre RMC et HRMC utilisant la contrainte de potentielle écranté et, par conséquent, aucun conflit ne peut être signalé entre le système étudié et le modèle d'interaction introduit. Le choix du modèle de potentiel est valide et, peut donc être utilisé pour calculer les propriétés structurales et de décrire les corrélations moyennes entre les espèces constituant un électrolyte aqueux ou un système similaire.

#### 4.4.2 Fonctions de distribution de paire

Alors que les résultats obtenus dans des travaux antérieurs [16, 31], montrent une faible amélioration des courbes  $g_{ij}(r)$ , les résultats du présent travail montrent à travers les courbes des différentes distributions de paire une amélioration significative. Cela est clairement remarquable en observant les différentes corrélations de paire. Des distributions de paire particulièrement entre ions, qui ne présentait pas des structures à discuter, sont maintenant avec la HRMC plus significatives.

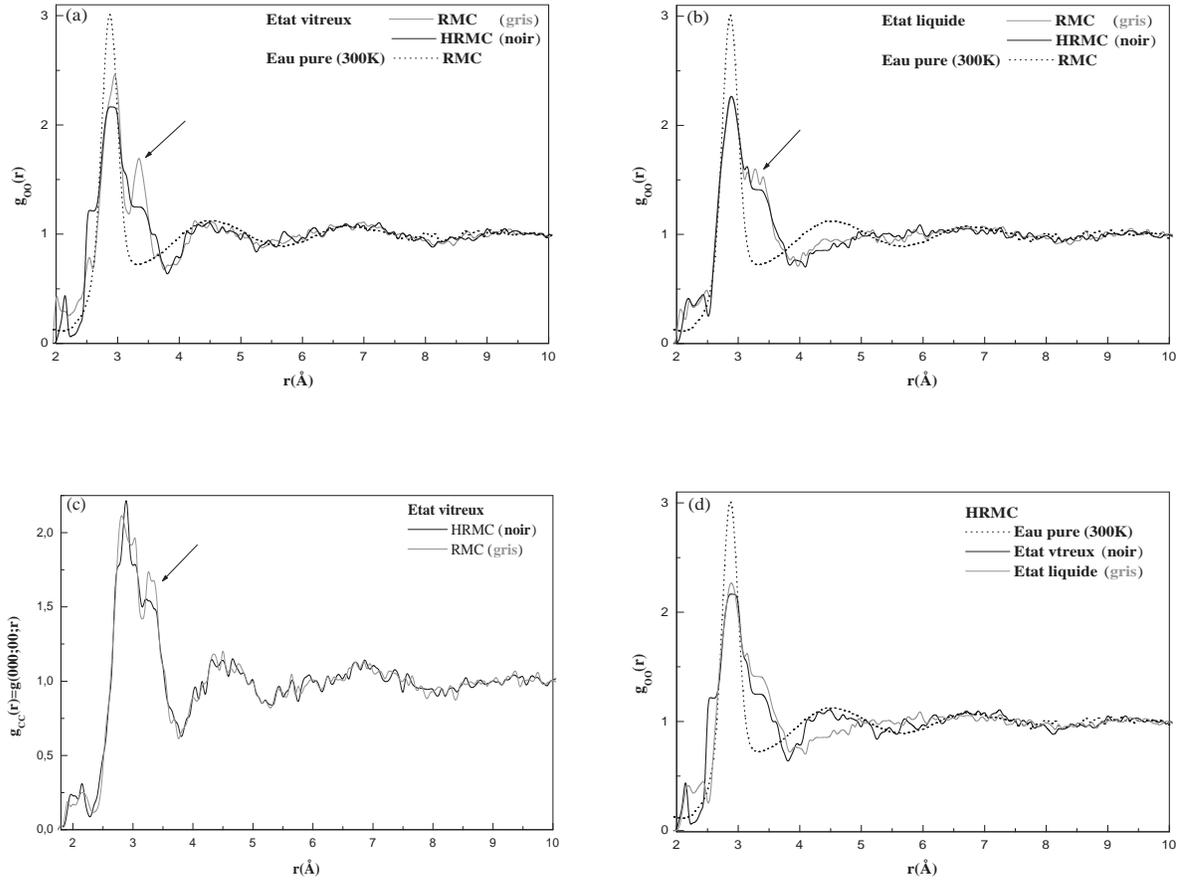


FIGURE 4.2 – (a),(b) et (d) fonctions de distribution de paire  $g_{OO}(r)$  aux états vitreux et liquide comparées à celle de l’eau pure à la température ambiante. (c) fonction de corrélation Centre-centre  $g_{CC}(r)$ . Les artéfacts dans (a), (b) et (c) sont marqués par des flèches

### a. Corrélations Eau-Eau

Les Fonctions de Distribution de Paire  $g_{ij}(r)$ , ( $i, j = O, H$ ) entre les atomes de la molécule  $H_2O$ , dans les états vitreux et liquide, sont comparées à celle de l’eau pure à la température ambiante (Figure 4.2 et 4.3).

Considérons d’abord la fonction  $g_{OO}(r)$  qui représente les principales corrélations intermoléculaires de la molécule d’eau  $H_2O$ . La position du sommet principal de  $g_{OO}(r)$  à  $2.98\text{Å}$  n’est pas affectée par la présence des ions, mais nous notons que celui de la solution en question a présenté un petit pic artificiel parasite à la distance  $3.2\text{Å}$ , cet artéfact semble être engendré par le nombre limité de données expérimentales en premier lieu, il peut

être éventuellement dû à une contamination des résultats expérimentaux par des erreurs systématiques ou à l'origine par la transformée inverse de Fourier de ces derniers. Ce pic a été aussi attribué à la remontée brutale du premier sommet de la fonction de corrélation chlore  $H_{Cl\alpha}(r)$  (Figure 4.1.d) qui est à la même position. En effet nous le remarquons clairement, que cet artéfact tend à disparaître complètement, après avoir introduit la contrainte supplémentaire de l'énergie potentielle. Le sommet de la deuxième coordinnence à la distance 4.4Å (Figure 4.2.a) de l'état vitreux oscille en phase et pratiquement à la même intensité que celui de l'eau pure à la température ambiante montrant un ordre dépassant les 8Å, tandis qu'aucune structure n'est visible dans le liquide (voir Figure 4.2.b). La fonction de distribution angulaire  $g_{cc}(r)$  à l'état vitreux (Figure 4.2.c) présente en tout point le même comportement que celui de  $g_{OO}(r)$  du même état thermodynamique.

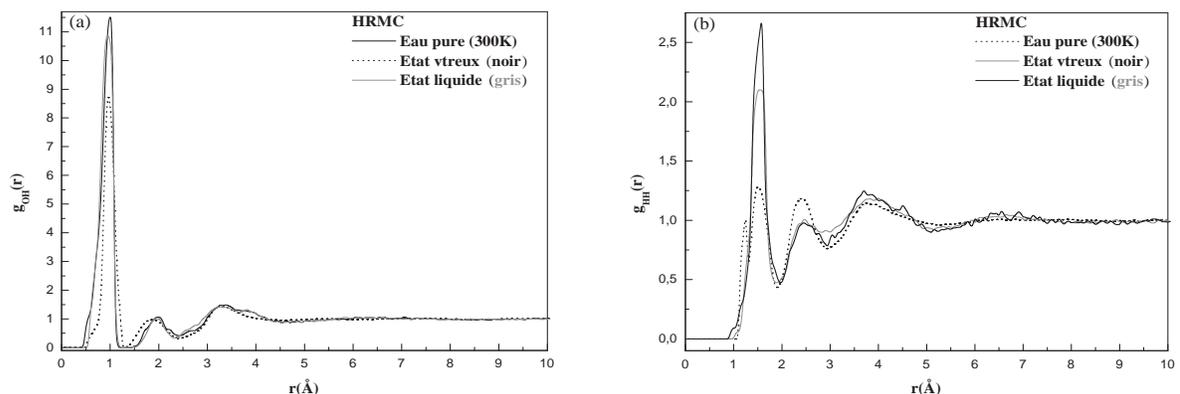


FIGURE 4.3 – fonctions de distribution de paire Eau-eau : (a)  $g_{OH}(r)$ , (b)  $g_{HH}(r)$  aux états vitreux et liquide comparées à celle de l'eau pure à la température ambiante.

Concernant les autres fonctions  $g_{OH}(r)$  et  $g_{HH}(r)$  (Figure 4.3) les pics correspondant aux structures intramoléculaires sont très prononcés, ceci indique que la conformation de la molécule d'eau est suffisamment stable au cours de la simulation. Ceci est dû aux contraintes géométriques imposées. Au niveau intermoléculaire ; à partir de la deuxième coordinnence, les sommets de la première coordination intermoléculaire dans la solution et dans l'eau pure sont similaires, légèrement plus structuré dans le cas du verre, Ils sont décalés à droite de ceux de l'eau pure aux valeurs supérieures de  $r$ , ce qui est dû sans doute à la présence des ions. Remarquons aussi que les positions des pics intramoléculaires, de  $g_{OH}(r)$  et  $g_{HH}(r)$ , correspondant à la solution sont les mêmes.

les figures 4.2.a et 4.3.b montrent clairement que la solution à l'état vitreux possède une structure similaire à celle de l'eau pure à température ambiante. Ceci suggère que le réseau hydrogénique se réorganise dans le verre. En diminuant la température la solution passe d'un état où aucun ordre significatif n'est observé à un autre possédant une structure mieux ordonnée. En observant les coordinences dans  $g_{OO}(r)$ , nous remarquons clairement que le nombre de liaisons O – O diminue fortement avec la température.

## b. Correlations Eau-Ion

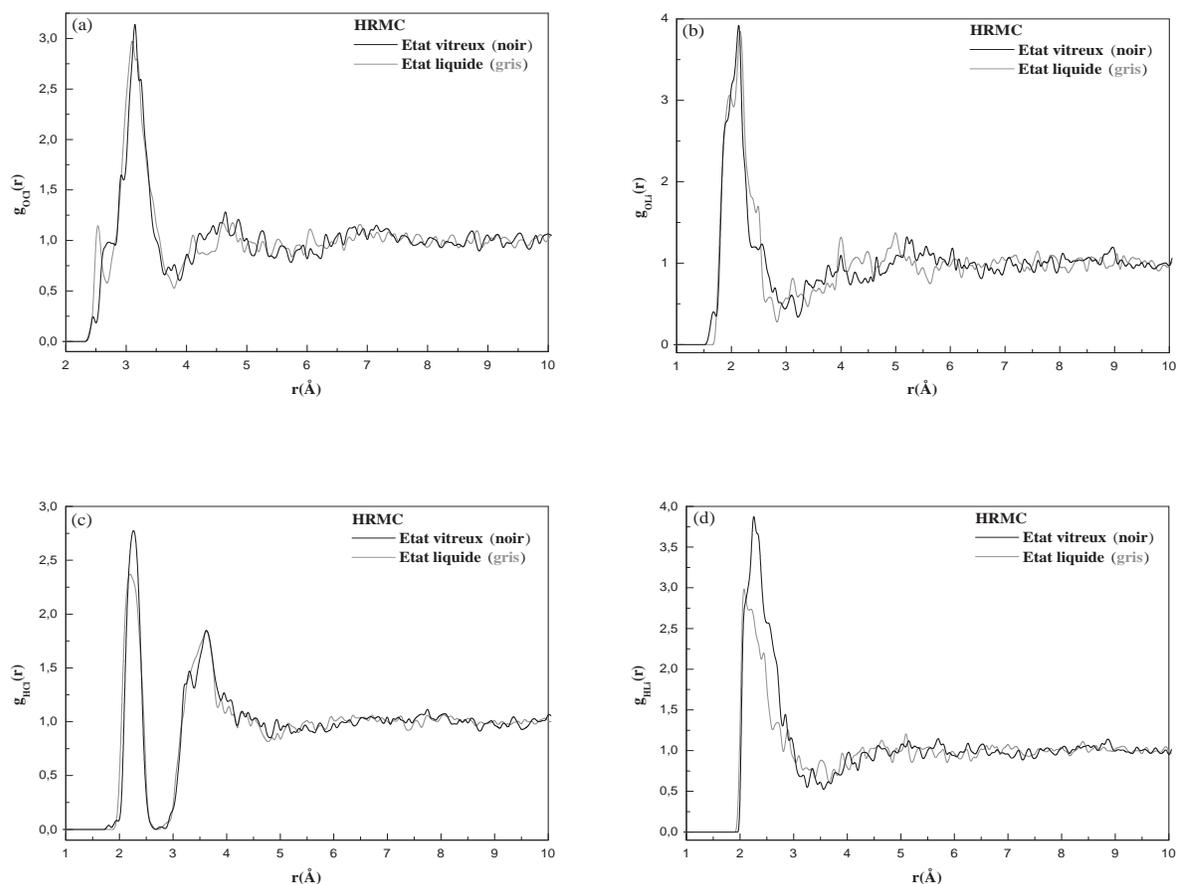


FIGURE 4.4 – fonctions de distribution de paire, Oxygène-Ions : (a) $g_{OCl}(r)$ , (b) $g_{OLi}(r)$  et Hydrogen-Ion : (c) $g_{HCl}(r)$ , (d) $g_{HLi}(r)$  aux états vitreux et liquide

les Figures 4.4 .a, b, c et d. montrent, à travers les corrélations Eau-ions  $g_{O_i/H_i}(r)$  ( $i = Cl, Li$ ), un ordre plus élevé relatif au Chlore-Oxygène/Hydrogène (Figures 4.4.a et .c) que

dans le Lithium-Oxygène/Hydrogène (Figures 4.4.b et .d). Ceci est dû à la longueur de cohérence plus élevée dans le premier par rapport au deuxième dans l'expérience de diffusion de neutrons, où ce paramètre joue un rôle très important.

un prépic observé dans la fonction de distribution  $g_{\text{OCl}}(r)$  avant l'introduction de la contrainte supplémentaire à  $2.3\text{\AA}$  pour les deux états thermodynamiques en question a presque disparu pour le verre mais il subsiste encore pour l'état liquide. La fonction  $g_{\text{LiO}}(r)$  s'est beaucoup amélioré rendant la première coordination à  $2.1\text{\AA}$  mieux visible

### c. Corrélations Ion-Ion

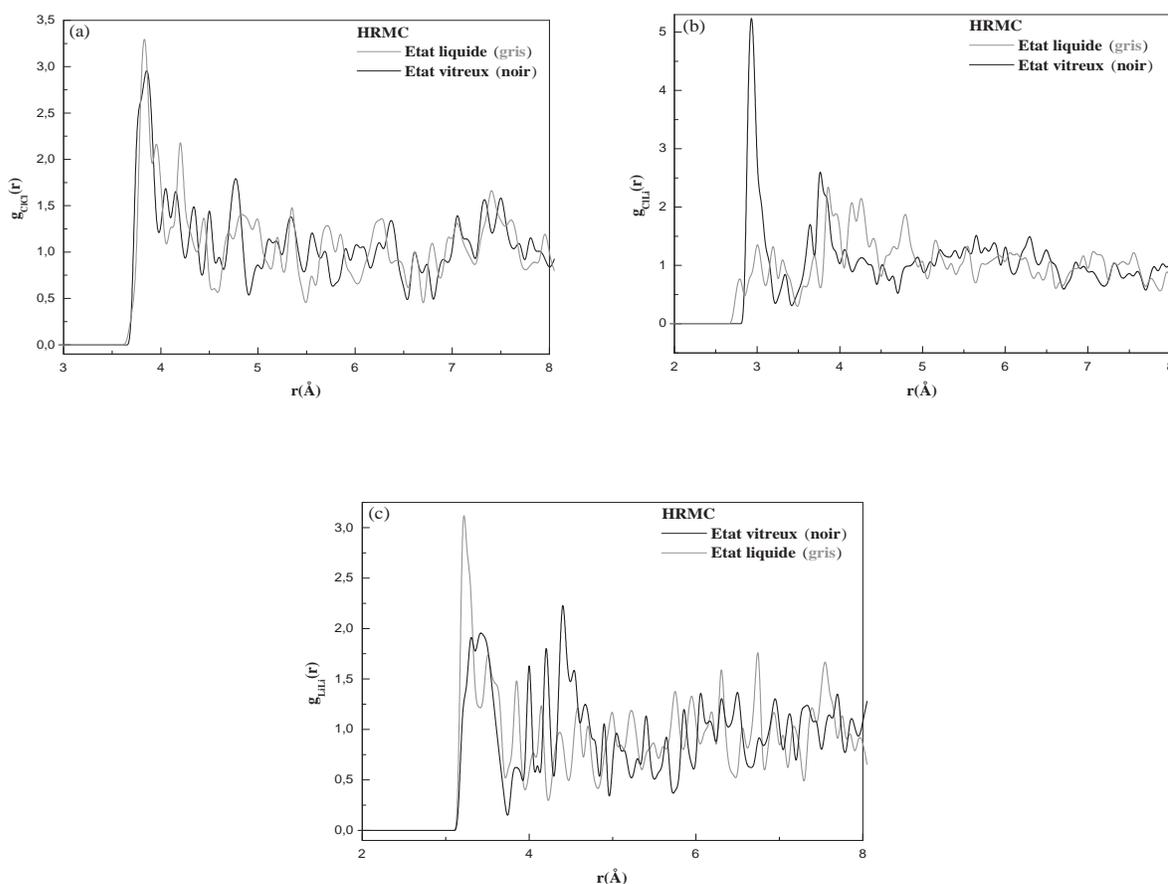


FIGURE 4.5 – fonctions de distribution de paire Ion-Ion  $g_{ij}(r)$  ( $i, j = \text{Cl}, \text{Li}$ ) : (a)  $g_{\text{ClCl}}(r)$ , (b)  $g_{\text{ClLi}}(r)$  et (c)  $g_{\text{LiLi}}(r)$  aux états vitreux et liquide.

Pour les corrélations ions-ions (Figure 4.5), avant l'introduction du potentiel écranté aucune structure visible n'était observée. Seul un pic attractif qui apparaît à une distance de 2.98Å dans la fonction  $g_{\text{CLi}}(r)$  de l'état vitreux (Figure 4.5.b). Les courbes RMC étaient très bruitées, ce qui conduit à conclure que le nombre de données expérimentales est trop limité pour espérer d'examiner ce type de corrélations. Il semble aussi qu'elle sont dominée par les diamètres de sphères dures introduites au début du calcul RMC pour tenir compte de la taille des espèces constituant le système. L'hybridation de la RMC a permis d'améliorer ces fonctions, en atténuant un peu les bruits observés et de mettre en évidence d'autres coordinences. Les nouvelles coordinations sont apparues, pour les deux états thermodynamiques, dans les distribution de paire  $g_{\text{ClCl}}(r)$  (Figure 4.5.a) et  $g_{\text{LiLi}}(r)$  (Figure 4.5.c) à  $r = 3.7\text{Å}$  et  $r = 3.3\text{Å}$ , respectivement. Il est aussi à noter que la contrainte supplémentaire a rendu le pic attractif figurant dans la fonction de distribution  $g_{\text{CLi}}(r)$  un peu plus large. Ceci donne aussi à l'allure générale de cette fonction une structure plus améliorée, chose qui n'est pas remarquable pour l'état liquide.

## Conclusion

La méthode Reverse Monte Carlo Hybride (HRMC) nous a permis d'explorer certaines caractéristiques structurales de l'électrolyte aqueux  $\text{LiCl}_6\text{H}_2\text{O}$  en se basant sur un nombre de données expérimentales limitées à quatre fonctions de distribution partielles. Les résultats obtenus lors de la simulation RMC comportent des artefacts. Pour pallier ce problème nous avons hybridé la RMC en ajoutant une contrainte d'énergie potentielle. Le modèle d'interaction choisi a apporté une amélioration significative aux fonctions de distribution de paire.

Un choix judicieux du modèle de potentiel, tenant compte de la compétitivité entre la nature des espèces atomiques ou moléculaires constituant le système étudié et le fonctionnement de la méthode de simulation permet l'obtention de résultats meilleurs en palliant les limitations de cette méthode.

## Bibliographie

- [1] N.L. Jarvis, M.A. Scheiman, *J. Phys. Chem.*, **72** (1968), 74.
- [2] P.G. Kusalik and G.N. Patey, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988), 7715
- [3] H-J. Butt, M. Jaschke, W. Ducker, **38** (1995), 191.
- [4] A. Chandra, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000), 768.
- [5] K.A. Karraker, C.J. Radke, *Advances in Colloid and Interface Science*, **96** (2002), 231
- [6] W. Kunz, L. Belloni, O. Bernard, and B.W. Ninham, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004), 2398.
- [7] P.E. Mason, C.E. Dempsey, G.W. Neilson and J.W. Brady, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005), 24185.
- [8] M.P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, **48** (2010), 4351.
- [9] B. Shah, C. Mistry, A. Shah, *Environ Sci Pollut Res Int*, **20**, (2013), 2193.
- [10] M. Habchi, S.M. Mesli, M. Kotbi and H. Xu, *Eur. Phys. J. B*, **85** (2012) 255
- [11] I. Harsányi, L. Temleitner, B. Beuneu, L. Pusztai, *J. Mol. Liq.* **165** (2012), 94.
- [12] I. Harsányi, Ph. A. Bopp, A. Vrhovšek and L. Pusztai, *J. Mol. Liq.*, **158** (2011), 61.
- [13] K. Winkel, M. Seidl, T. Loerting, L.E. Bove, S. Imberti, V. Molinero, F. Bruni, R. Mancinelli and M.A. Ricci, *J. Chem. Phys.* **134** (2011), 024515.
- [14] I. Harsányi, and L. Pusztai, *J. Chem. Phys.* **122** (2005), 124512.
- [15] M.V. Fedotova, R.D. Oparin and V.N. Trostin, *J. Struc. Chem.* **43** (2002), 473
- [16] M. Kotbi, H. Xu, *Mol. Phys.*, 94 (1998) 373.
- [17] B. Prevel, Thèse, "Relations entre les propriétés dynamiques et description structurale déterminées par la diffusion neutronique, dans l'électrolyte aqueux  $\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  apte à former un verre", n 186-93 (1993).
- [18] E.A. Pavlatov, A.K. Rizos, G.N. Papatheodorou, G. Fytas, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991), 224.
- [19] P. Carmona, Thèses Université de Lyon, (1989).
- [20] C.A. Angell, L.M. Torell, *J. Chem. Phys.* **78** (1983), 937.
- [21] C.A. Angell, E.J. Sare, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968), 4713/**52** (1970), 1058.

- [22] V.F. Sears, Neutron News **3**, (1992) 26.
- [23] J. Dupuy, P. Carmona, J.F. Jal, A.K. Soper, J. Phys. Condens Matter, **3** (1991), 551.
- [24] B. Prével, J.F. Jal, J. Dupuy-Philon, A.K. Soper, J. Chem. Phys., 103, 1886, (1995).
- [25] H. Xu, M. Kotbi, Chemical Physics Letters, **248** (1996), 89.
- [26] R.L. McGreevy, M.A. Hove and J.D. Wicks, RMCA Version 3, (1993).
- [27] S. Phatisena, J. Sci. Soc. Thailand, **13** (1987), 221.
- [28] M.R. Setare, S. Haidari, Phys. Scr. **81** (2010), 065201.
- [29] M.C. Bellissent-Funel, G.W. Neilson, NATO ASI Series C : Mathematical and Physical Sciences Vol. 205.
- [30] H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, and T.P. Straatsma, J. Phys. Chem **91** (1987), 6269.
- [31] M. Kotbi, H. Xu, M.Habchi, Z. Dembahri, Phys. Letters A, **315**, (2003) 463.



# Conclusion

Le but de ce travail était de faire face aux problèmes rencontrés lors d'une simulation RMC, qui sont principalement : l'apparition d'artéfacts accompagnant les coordinences fautes de manque de données expérimentales et/ou d'erreurs systématiques et l'absence d'un aspect thermodynamique dans les modèles RMC due à l'inexistence d'un modèle d'interaction.

La simulation HRMC qui est à la base une simulation RMC, nous a permis de réaliser des configurations tridimensionnelles compatibles avec les données expérimentales. Ces dernières sont les quatre fonctions de distribution partielles  $G_{XX}(r)$ ,  $G_{XH}(r)$ ,  $G_{HH}(r)$  et  $G_{Cl\alpha}(r)$  obtenues par diffusion neutronique et des substitutions isotopiques. Une contrainte d'énergie potentielle est additionnée aux contraintes géométriques locales issues de l'expérience et représentant ainsi les contraintes de coordination et les distances d'approches minimales (cut-off) utilisées souvent en simulation RMC.

La simulation que nous avons menée est de deux sortes : une simulation RMC s'appuyant sur les résultats de diffraction neutronique et des critères géométriques locaux sans qu'aucune interaction interatomique et/ou intermoléculaire n'est spécifiée. La deuxième consiste à introduire une contrainte supplémentaire d'énergie potentielle, afin d'améliorer les résultats obtenus par la première simulation.

Grace à la flexibilité et la souplesse de la simulation RMC, nous avons pu obtenir des renseignements structuraux complémentaires à ceux obtenus expérimentalement ; elle nous a permis de calculer les fonctions de distribution de paires radiales, et d'observer les corrélations radiales. Des artéfacts accompagnant différentes distributions ont été observés. Nous avons jugé que cela peut être dû au nombre limité de données expérimentales et/ou que ces dernières peuvent être *contaminées* par des erreurs systématiques de l'expérience. D'autres raisons auxquels nous pouvons affecter ces inconvénients sont, la non-unicité du modèle RMC et l'absence d'un terme énergétique.

En vue de pallier ces inconvénients, nous avons procédé par l'hybridation de la RMC

en additionnant un terme d'énergie potentielle pondéré au paramètre  $\chi^2$ . En utilisant le modèle de potentiel de Yukawa (Coulomb écranté), cette technique nous a permis d'affiner les différentes fonctions de distribution de paire et de récolter de nouvelles informations structurales que nous n'avons pas pu avoir dans des travaux antérieurs. Ces informations concernent principalement les corrélations Ion-Ions.

Le potentiel de Yukawa était un choix convenable, vu que sa présence n'a pas perturbé la structure. Cela est confirmé par le fait que la différence entre les courbes expérimentales et celles obtenues par HRMC est très faible, comparées aussi à celles obtenues par RMC, les distributions partielles calculées par HRMC ne présentent pratiquement pas de différences. Ceci traduit la bonne concordance de nos résultats avec l'expérience.

L'ajout de la contrainte d'énergie potentielle nous a permis, d'éliminer le maximum des pics parasites ou artéfacts et de corriger la forme générale de plusieurs fonctions de distribution. Par conséquent, nous pouvons, en utilisant la HRMC, tester plusieurs combinaisons de modèles de potentiel, afin de les utiliser dans les méthodes de simulation tributaires d'un modèle de potentiel, telle que la Dynamique Moléculaire et les méthodes de Monte Carlo.

# Annexe A

**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<sup>(1,2)\*</sup>, M. Habchi<sup>1,3</sup>, M. Kotbi<sup>2</sup>, et H. Xu<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Département de physique LPTPM, Université Hassiba Ben Bouali, Chlef Algérie,

<sup>2</sup>Département de physique, LPM, Université A.B. Belkaid, BP.119 Tlemcen , Algérie,

<sup>3</sup>Ecole préparatoire en sciences et techniques, BP 165 RP Bel Horizon, Tlemcen ,Algérie,

<sup>4</sup>Institut 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<sup>1,2\*</sup>, M. Habchi<sup>1,3</sup>, M. Kotbi<sup>2</sup>, H. Xu<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of physics, LPTPM, Hassiba Ben Bouali University, Chlef 02000, Algeria

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

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

<sup>4</sup> 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  $\text{BaMnMF}_7$  ( $M = \text{Fe, V}$ ) 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.P05, 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  $\text{BaMnMF}_7$  ( $M = \text{Fe, V}$ , assuming isomorphous replacement) is a system in which our energetic constraint is applied. The neutron data for both  $\text{BaMnFeF}_7$  and  $\text{BaMnVF}_7$  glasses were recorded at ILL (Grenoble) [10]. The estimated isomorphous replacement between  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{V}^{3+}$  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  $\chi^2$  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  $\rho$  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.  $\chi^2$  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  $\chi^2$  are calculated. If  $\chi_{\text{new}}^2$  is less than  $\chi_{\text{old}}^2$ , 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  $\chi_{\text{new}}^2$  increases, it is not rejected outright but accepted with a probability  $P_{\text{acc}}$  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  $\chi^2$  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  $i$  ( $i = \text{Ba, Fe, Mn, F}$ ),  $\rho$  is the total atomic density and  $L$  is the length of the simulation box.

$N_{\text{Ba}}$	$N_{\text{Fe}}$	$N_{\text{Mn}}$	$N_{\text{F}}$	$N$	$\rho$	$L$
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  $\chi^2$  becomes:

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

Herein,  $U$  denotes the total potential energy.  $\omega$  is a weighting parameter. In our RMC code,  $\omega$  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,  $U_{\text{new}}$  and  $U_{\text{old}}$  are the energies of the new and old configurations, respectively.

The potential energy function between the  $i^{\text{th}}$  and the  $j^{\text{th}}$  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,  $\epsilon_0$  is the permittivity of free space,  $\epsilon$  is a parameter characterizing the depth of the potential well and  $\sigma$  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  $\epsilon$  and  $\sigma$  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]	$\sigma$ [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)F<sub>7</sub> is taken based on the two experimental structure functions of BaMnFeF<sub>7</sub> and BaMnVF<sub>7</sub> 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.

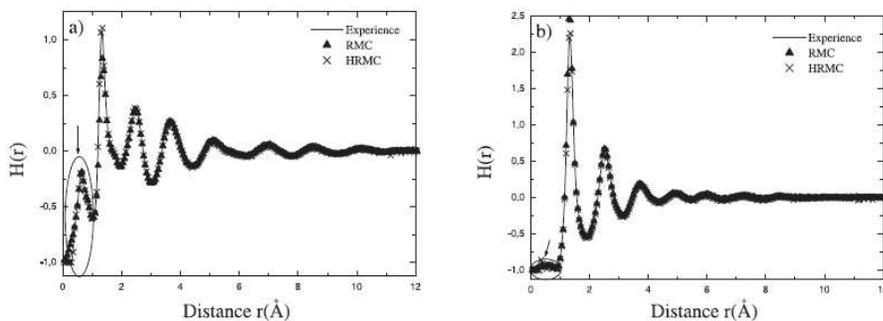
### 3. Results and discussions

#### 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., BaMnFeF<sub>7</sub> in figure 1 (a) and BaMnVF<sub>7</sub> 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].

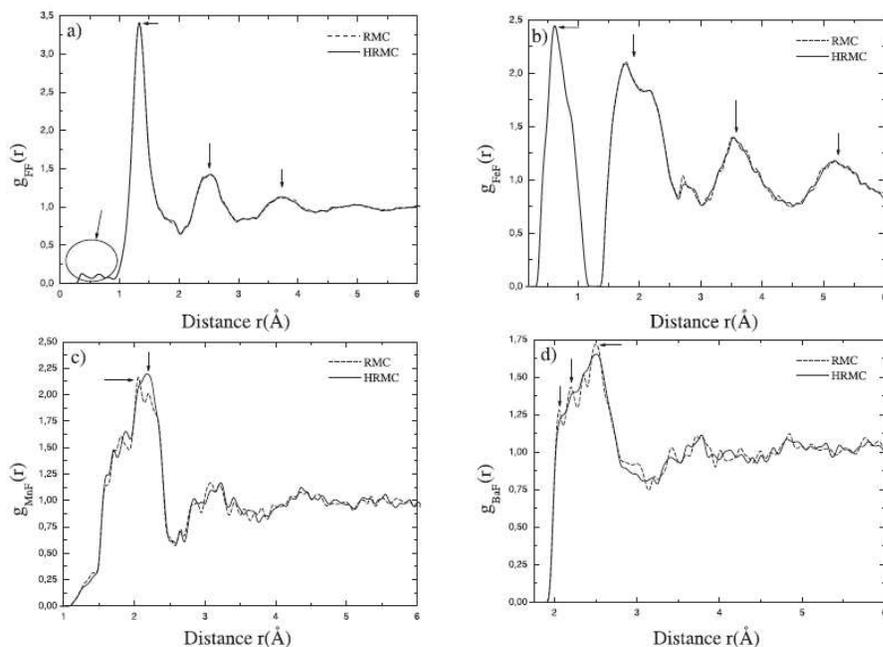
The application of a combined potential in fluoride glass by HRMC



**Figure 1.** HRMC, RMC and experimental data: total distribution function  $G(r)$  of (a)  $\text{BaMnFeF}_7$  and (b)  $\text{BaMnVF}_7$  at the glassy state; total correlation functions are represented  $H(r) = G(r) - 1$ .

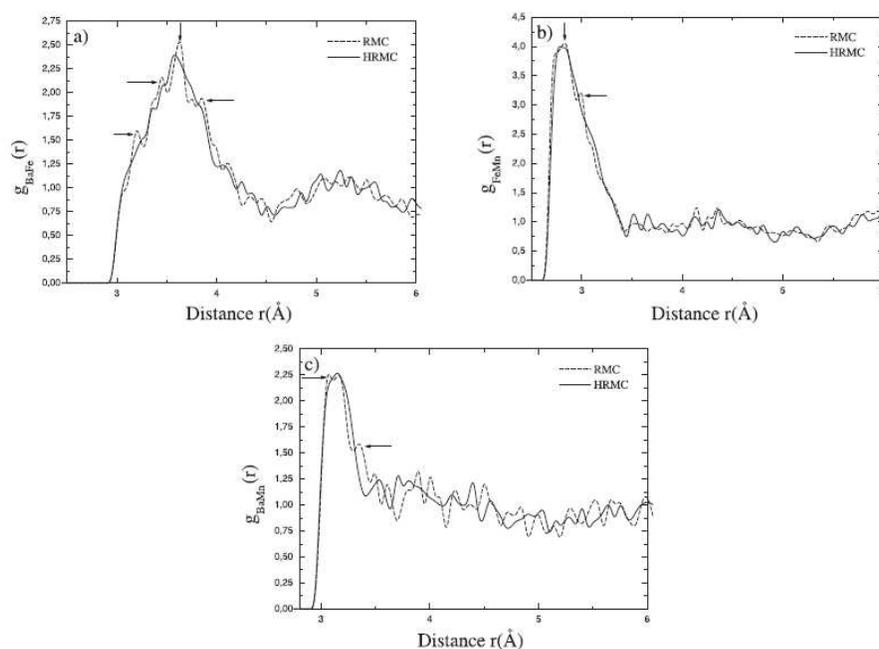
### 3.2. Pair distribution functions

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  $\omega$ . 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  $g_{FF}(r)$  and  $g_{FeF}(r)$ . 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  $g_{MnF}(r)$  and  $g_{BaF}(r)$  [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  $g_{BaFe}(r)$  (a),  $g_{FeMn}(r)$  (b) and  $g_{BaMn}(r)$  (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  $g_{BaFe}(r)$  [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 BaMnF7. 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.
- Beerdson E., Dubbeldam D., Smit B., Vlucht 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.

# Annexe B

**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<sup>(1,2)\*</sup>, S. M. Mesli<sup>(1)</sup> M. Kotbi<sup>3</sup>, et H. Xu<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Département de physique LPTPM, Université Hassiba Ben Bouali, Chlef Algérie,

<sup>2</sup>Ecole préparatoire en sciences et techniques, BP 165 RP Bel Horizon, Tlemcen ,Algérie,

<sup>3</sup>Département de physique, LPM, Université A.B. Belkaid, BP.119 Tlemcen , Algérie,

<sup>4</sup>Institut 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<sup>1,2,a</sup>, S.M. Mesli<sup>1</sup>, M. Kotbi<sup>3</sup>, and H. Xu<sup>4</sup><sup>1</sup> Laboratory for Theoretical Physics and Material Physics LTPM, Hassiba Ben Bouali University, 02000 Chlef, Algeria<sup>2</sup> Preparatory School in Sciences and Techniques, BP 165, RP Bel Horizon, 13000 Tlemcen, Algeria<sup>3</sup> Department of Physics, LPM, A.B. Belkaid University, BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria<sup>4</sup> 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 LiCl6H<sub>2</sub>O. 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 LiCl6H<sub>2</sub>O 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,  $\chi^2$ , 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

<sup>a</sup> e-mail: habchi2001@yahoo.fr

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

	$N_{\text{O}}$	$N_{\text{H}}$	$N_{\text{Cl}}$	$N_{\text{Li}}$	$N$	$\rho$	$L$	$T$
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  $\chi^2$ . If  $\chi_{new}^2$  is less than  $\chi_{old}^2$ ; the agreement between experimental and the current configuration is improved by the move, thus the move is accepted and another move is made, if  $\chi_{new}^2$  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  $\chi^2$  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  $\text{LiCl}_6\text{H}_2\text{O}$  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  $g_{i,j}(r)$  ( $i, j = \text{O, H, Li, Cl}$ ), 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 archived by adding a Boltzmanns weighted energy term  $\Delta U/kT$  to the total  $\chi^2$ , in the same manner as other constraints are introduced. The agreement factor  $\chi^2$  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.  $\omega$  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  $\alpha_i$  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  $5 \times 10^{-2}$   $C = 1/4\pi D$  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  $\rho$  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

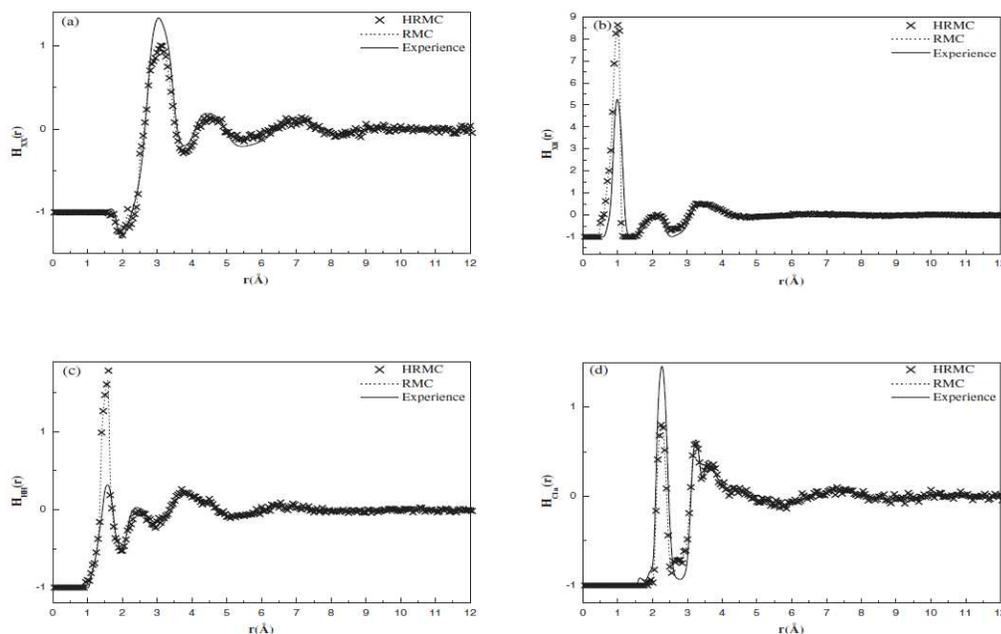


Fig. 1. Partial Distribution Functions  $G_{ij}(r)$  of  $\text{LiCl6H}_2\text{O}$  at the glassy state: correlation functions are represented  $H_{ij}(r) = G_{ij}(r) - 1$ ,  $X$  defines all atom species except the hydrogen one, while  $ClA$  represents the correlation between  $\text{Cl}$  and all 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  $\text{H}_2\text{O}$  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

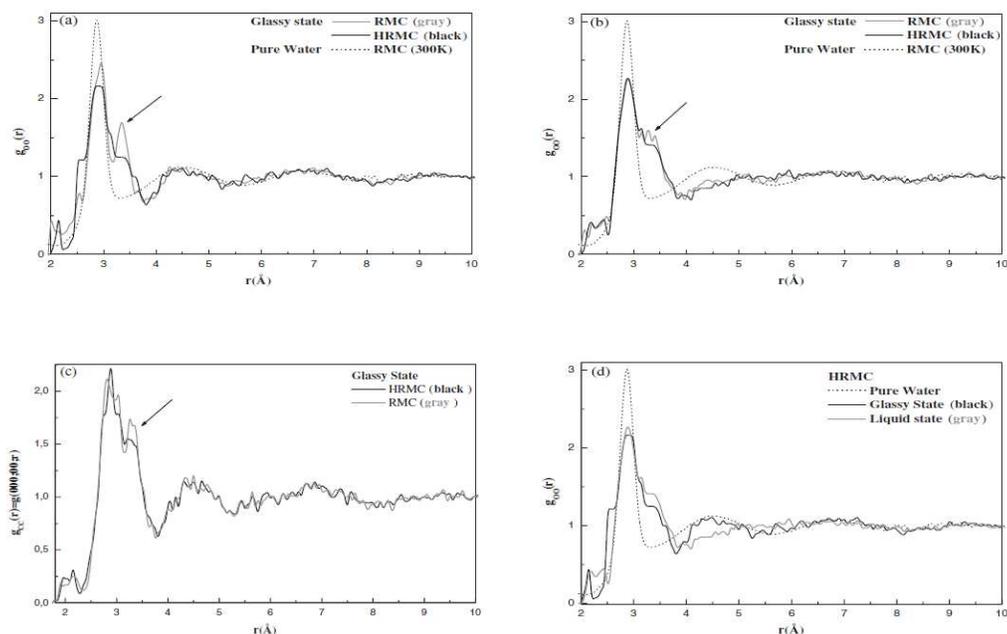


Fig. 2. (a), (b) and (d) Pair distribution functions  $g_{OO}(r)$  at glassy and liquid states contrasted to the pure water at room temperature. (c) Center-center angular correlation function  $g_{CC}(r)$ . Artifacts in (a), (b) and (c) are marked by arrows.

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  $g_{Oi/Hi}(r)$  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.

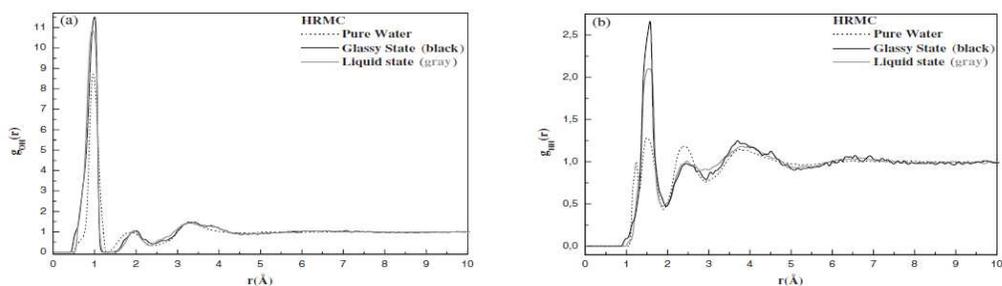


Fig. 3. Pair distribution functions water-water: (a)  $g_{OH}(r)$ , (b)  $g_{HH}(r)$  at glassy and liquid state contrasted to the pure water at room temperature.

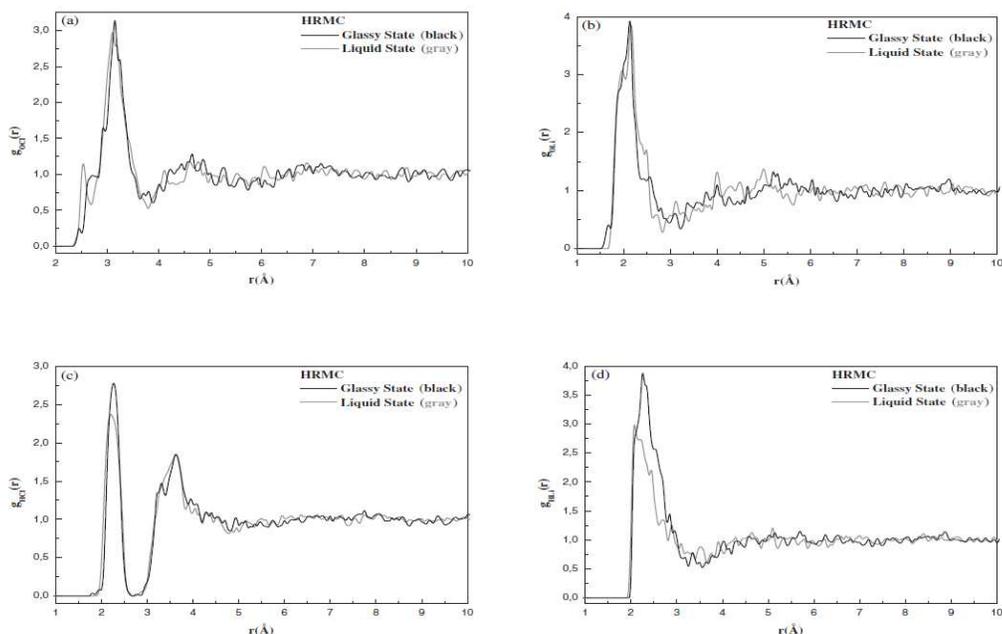


Fig. 4. Pair distribution functions, oxygen-ion: (a)  $g_{OCl}(r)$ , (b)  $g_{OLi}(r)$  and hydrogen-ion: (c)  $g_{HCl}(r)$ , (d)  $g_{HLi}(r)$  at glassy and liquid state.

#### 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

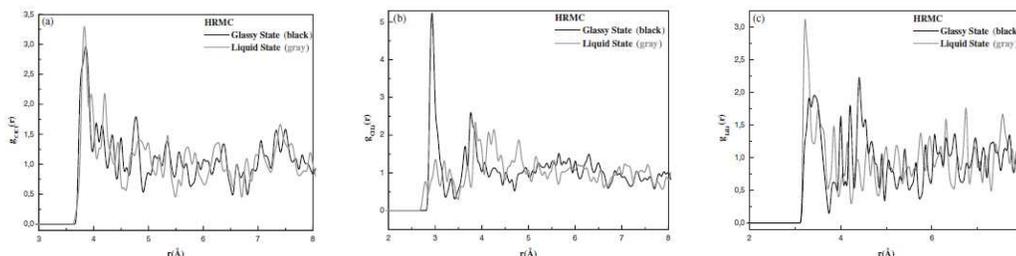


Fig. 5. Pair distribution function ion-ion  $g_{ij}(r)$  ( $i, j = Cl, Li$ ): (a)  $g_{ClCl}(r)$ , (b)  $g_{ClLi}(r)$  and (c)  $g_{LiLi}(r)$  at glassy and liquid state.

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. Zetterström, *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 C

**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<sup>a,\*</sup>, Hong Xu<sup>(b)</sup> Mohammed HABCHI<sup>a</sup>, et Zohra Dembahri<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>Département de physique, LPM, Université A.B. Belkaid, BP.119 Tlemcen , Algérie,

<sup>b</sup>DPM, Bat 203, Université Claude Bernard Lyon 1, Bd 11 Nov. 1918, 69622 Villeurbanne,  
France,

<sup>c</sup>Département de Chimie, LPM, Université A.B. Belkaid, BP.119 Tlemcen, Algérie,

Journal : **Physics Letters A**

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Physics Letters A 315 (2003) 463–466

PHYSICS LETTERS A

[www.elsevier.com/locate/pla](http://www.elsevier.com/locate/pla)

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

Mohammed Kotbi<sup>a,\*</sup>, Hong Xu<sup>b</sup>, Mohammed Habchi<sup>a</sup>, Zohra Dembahri<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Physical, LPM, A.B. Belkaid University, BP.119 Tlemcen, Algeria

<sup>b</sup> DPM, Bat 203, Université Claude Bernard Lyon 1, Bd 11 Nov 1918, 69622 Villeurbanne, France

<sup>c</sup> Department of Chemistry, LPM, A.B. Belkaid University, BP.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–6H<sub>2</sub>O. 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–6H<sub>2</sub>O

By a structural modelisation, the aqueous electrolyte of type LiCl–6H<sub>2</sub>O 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  $\chi^2$  representing the difference between the calculated structure function and that are of the experiment. The parameter  $\chi^2$  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](mailto:m_kotbi_dz@yahoo.com) (M. Kotbi).

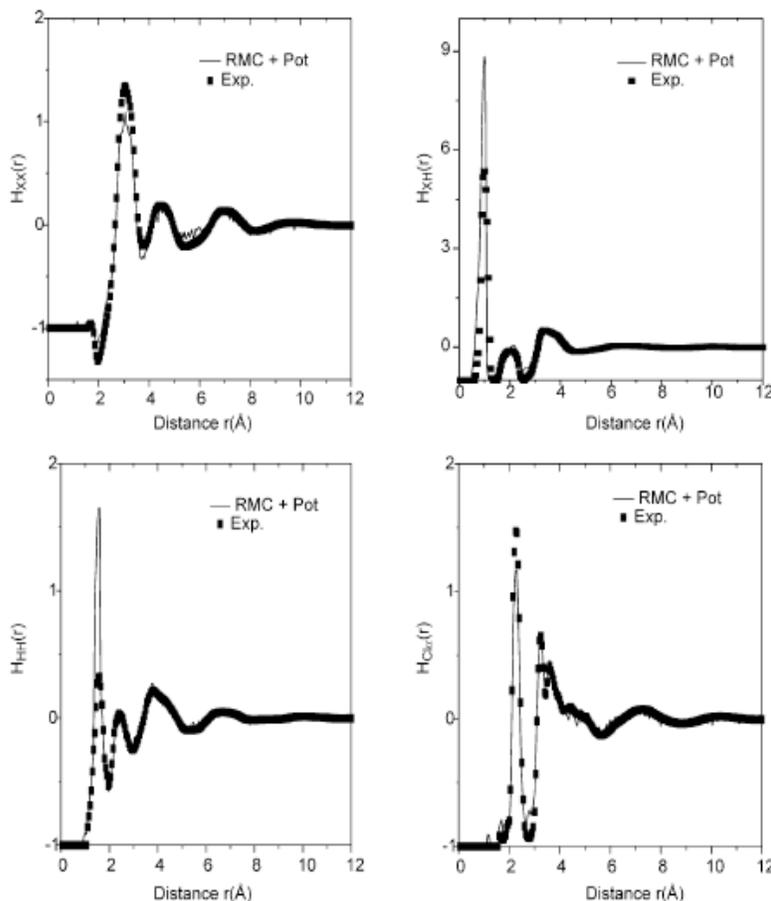


Fig. 1. RMC with potential constraint and experimental: partial distribution functions  $G_{lm}(r)$  of LiCl-6H<sub>2</sub>O in the glassy state: correlation functions are represented  $H_{lm}(r) = G_{lm}(r) - 1$  with the indices  $l, m$  are X (any of species different to hydrogen one), O, H, Cl, Li.

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  $\chi^2$  is written as:

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

We studied the structure of LiCl-6H<sub>2</sub>O 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/supermelt with respect to the pure water at the ambient temperature. Ar-

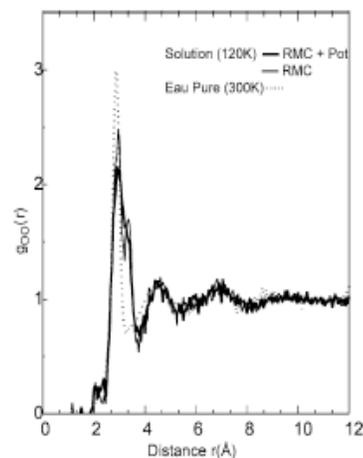


Fig. 2. RMC with and without potential constraint: pair distribution function  $g_{OO}(r)$  of LiCl-6H<sub>2</sub>O in the glassy state and pure water at room temperature.

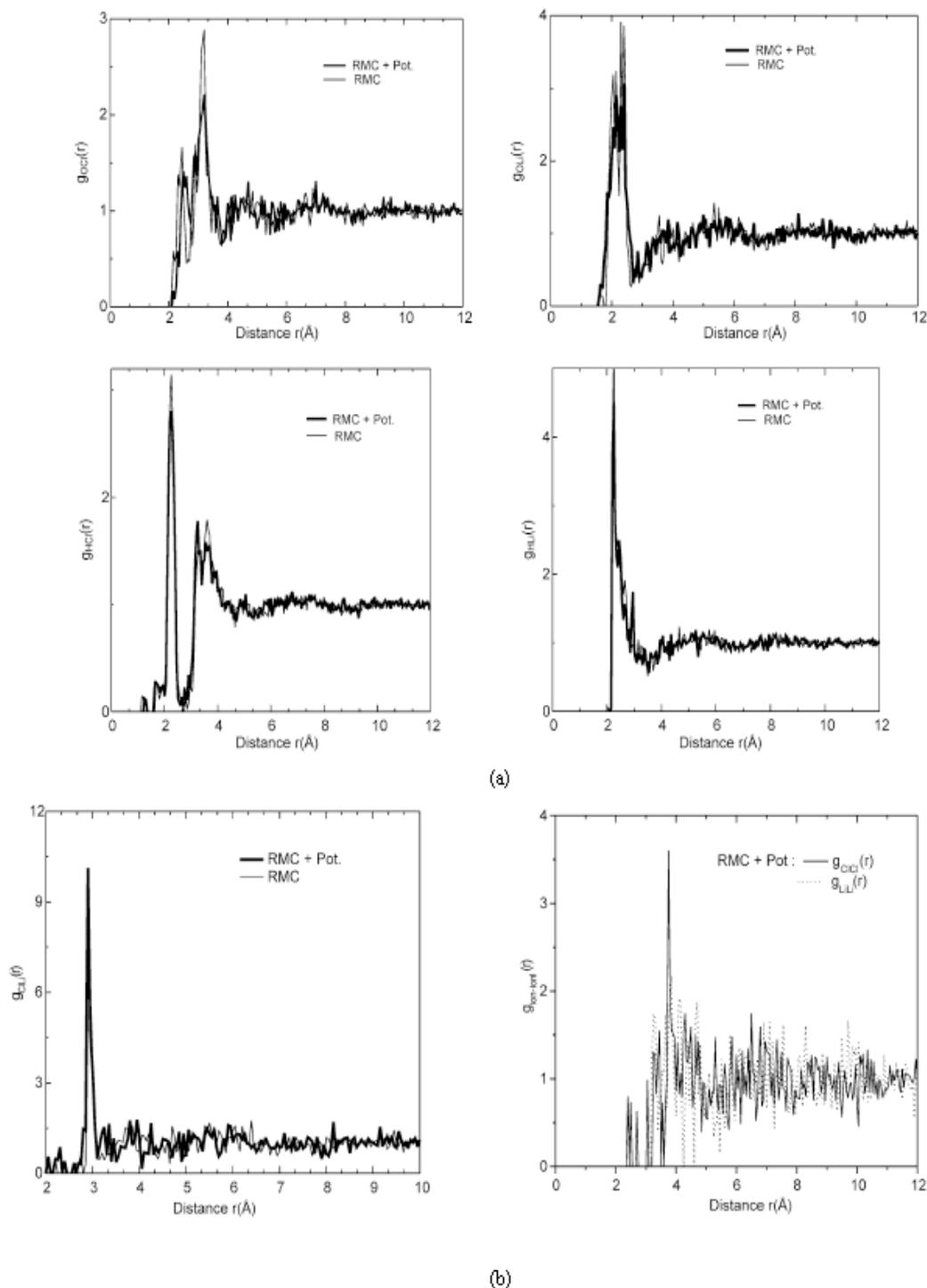


Fig. 3. RMC with and without potential constraint: pair distribution function ion-oxygen  $g_{OCl}(r)$ ,  $g_{OLi}(r)$ , ion-hydrogen  $g_{HCl}(r)$ ,  $g_{HLi}(r)$  (a) and ion-ion  $g_{LiLi}(r)$ ,  $g_{O-O}(r)$ ,  $g_{LiLi}(r)$  (b) of LiCl-6H<sub>2</sub>O in glassy state.

tifacts 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  $\alpha_{OO}$  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) 1886.
- [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

### Résumé

La simulation Reverse Monte Carlo RMC est utilisée dans l'étude structurale de l'électrolyte aqueux  $\text{LiCl}_6\text{H}_2\text{O}$ . En s'appuyant sur les données expérimentales de diffusion neutronique disponibles, RMC calcule les fonctions de distribution de paire afin d'explorer les paramètres structuraux du système. Les résultats obtenus comprennent certaines structures artificielles. Pour surmonter ce problème, nous avons fait recours à la technique Reverse Monte Carlo Hybride HRMC. Cette technique consiste en l'hybridation de la RMC, en introduisant une contrainte d'énergie potentielle en plus des contraintes habituelles ; distances de coupure et celle de coordination. Les résultats obtenus montrent une bonne concordance entre les fonctions de distribution partielles expérimentales et calculées et une amélioration significative des distributions de paire. La HRMC nous a permis de pallier les problèmes rencontrés lors d'une simulation RMC et de tester dans d'autres travaux (Mesli et al 2013) un modèle de potentiel combiné pour étudier une autre structure. Ce type d'étude peut être considéré comme un test utile pour les modèles d'interactions, pour utilisation dans les techniques de simulation tributaires de modèles de potentiels.

**Mots clés :** RMC, HRMC, solution d'électrolyte, artefact, potentiel de Yukawa.

### Abstract

The reverse Monte Carlo (RMC) simulation is applied in the study of an aqueous electrolyte. 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. The HRMC allowed us, to alleviate problems faced in the RMC simulation, and to test in other studies, (Mesli et al 2013) a combined model of potential to study another structure. This kind of study can be considered as a useful test for a defined interaction model for conventional simulation techniques

**Key words:** RMC, HRMC, electrolyte solution, artefact, Yukawa potential.

### ملخص

في إطار هذه الأطروحة استعملنا طريقة المحاكاة مونتيفي كارلو العكسية (RMC) من أجل الدراسة الهيكلية للمحلول الميؤين ( $\text{LiCl}_6\text{H}_2\text{O}$ ). هذه الطريقة مبنية على أساس المعطيات الناتجة عن تجارب انتشار النيوترونات و بعض القيود الهندسية المأخوذة أيضا من التجارب. النتائج المحصل عليها أظهرت بعض المشاكل الهيكلية في المنحنيات المبينة لمواقع الذرات أو الشوارد. الحل المقترح هو زيادة قيد علي مواقع المكونات على شكل إدخال للطاقة الكامنة. بتيجين طريقة مونتيفي كارلو العكسية (HRMC). النتائج المحصلة في هذه الظروف أظهرت تصحيحا مشجعا للمنحنيات و تناسب جيد مع التجارب.. المحاكاة المهجنة سمحت لنا بالامتحان نوع من المكونات المركبة في بحث علي آخر (Mesli et al 2013). هذه الطريقة يمكن استعمالها لتجريب بعض المكونات المستعملة في طرق المحاكاة المباشرة.

**كلمات مفتاحية:** المحاكاة RMC, الهياكل الغير الفيزيائية, المحاكاة H RMC, كون يوكاوا, المحلول الميؤين