

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique

UNIVERSITE Abou Baker Belkaïd TLEMCEM  
INSTITUT des SCIENCES EXACTES

- THESE -

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT D'ETAT**

Par

**Mohammed KOTBI**

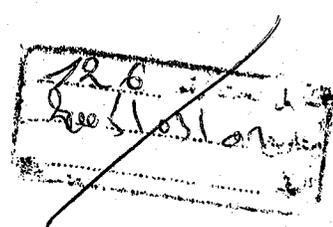
**"ETUDE STRUCTURALE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE  
CHLORURE DE LITHIUM  $LiCl \cdot 6H_2O$  PAR LA METHODE  
DE MONTE CARLO INVERSE (RMC)"**

**Composition du jury :**

Monsieur **Mustapha BENMOUNA**,  
Monsieur **AbdelHafid AOURAG**,  
Monsieur **Boumediène BENYOUCEF**,  
Monsieur **Mâammar BOUAMOUD**  
Monsieur **AbdelKader BELAÏDI**,  
Monsieur **Ahmed HOUARI**,

Professeur, Institut de Physique, UABB Tlemcen  
Professeur, Institut d'Electronique, UDY S.BelAbbes  
Professeur, Institut de Physique, UABB Tlemcen  
Professeur, Institut de Physique, UABB Tlemcen  
Professeur, Dpt Génie Electrique, ENSET Oran  
Mtre de Conférence, Institut de Physique, UABB Tlemce

Inscr:	N°: .....
Date:	07 MARS 2011 .....
Code:	4634 .....



## Remerciements

Pour avoir accepté de diriger ce travail et de son aide considérable pour l'obtention du support financier rendant possible l'accès à une station d'un réseau informatique à l'étranger, nous exprimons notre reconnaissance à Boumédiène Benyoucef, Professeur à l'Université A.B.Belkaid de Tlemcen, ma profonde gratitude.

Nous remercions très vivement Mustapha Benmouna, Professeur à l'Université de Tlemcen et Président du jury, d'accepter de juger ce travail, et de ses suggestions constructives dans le domaine de physique théorique.

Nous adressons plus respectueusement à AbdelKader Belaidi, Professeur à l'ENSET d'Oran au Dpt génie électrique, de lire cette thèse et nous sommes très honoré de le compter parmi les membres de notre jury.

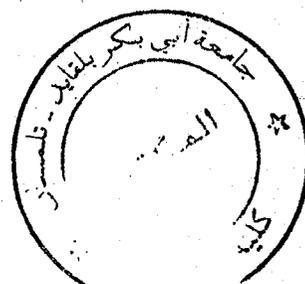
Nous remercions très respectueusement AbdelHafid Aourag, Professeur à l'Université Dj.Yabès de Sidi Belabbes, d'accepter de lire notre thèse et nous sommes très honoré de le compter parmi les membres de notre jury.

Nous adressons très respectueusement notre profonde reconnaissance à Mâamar Bouamoud, Professeur à l'Université A.B. Belkaid Tlemcen, de ses idées et de l'apport constructif dans le domaine de la technique de simulation.

Nous remercions très particulièrement Ahmed Houari, Maître de Conférence à l'Université A.B.Belkaid Tlemcen, de ses suggestions constructives dans le domaine de physique statistique.

Toute ma gratitude à Fouzia Ould Kaddour, Professeur à l'Université A.B.Belkaid Tlemcen, de m'avoir mis en contact avec le laboratoire de physique de matériaux (UCB Lyon 1) permettant de mener ce travail à sa fin.

Nous ne pouvons remercier toutes les personnes de l'Institut des Sciences Exactes qui nous ont accompagner tout le long de ce parcours scientifique contribuant à l'ambiance dans notre travail.



## Dédicace

A mon très cher et regretté défunt père  
pour ses conseils constructifs et encourageants  
tout le long de mes études

A mes très chères mère et épouse  
d'avoir enduré de mon absence répétée à l'étranger

## **- Sommaire -**

<b>- Introduction .....</b>	<b>8</b>
<b>- Chapitre I Eléments de base pour l'étude d'un liquide .....</b>	<b>12</b>
<b>A/ Rappels de la mécanique statistique.....</b>	<b>13</b>
<b>I- Densité de particules et fonction de distribution</b>	
- Fonction de distribution réduite	
- Liens avec la thermodynamique	
1°- énergie interne	
2°- pression	
<b>II- Facteur de structure et la diffusion neutronique.....</b>	<b>18</b>
<b>II-1</b> Système à un seul composant	
<b>II-2</b> Système à plusieurs composants	
<b>a-</b> facteur de structure partiel	
<b>III- Corrélations angulaires dans un système moléculaire.....</b>	<b>23</b>
<b>IV- Exemples de modèle de potentiels d'interactions</b>	
<b>interatomiques.....</b>	<b>25</b>
<b>IV-1</b> Systèmes de particules neutres	
- modèle de sphère dures	
- potentiel Lenard-Jones	
<b>IV-2</b> Systèmes comportant des charges	
- modèle de sphères dures chargées	
- modèle d'interaction à longue portée	
- modèle d'interaction semi-empirique	

<b>B/ Méthodes expérimentales et de simulations.....</b>	<b>27</b>
<b>B-1 Expériences de diffusion</b>	
<b>B-2 Méthodes classique de simulation</b>	
1- Dynamique Moléculaire (DM)	
2- Métropolis Monte Carlo (MMC)	
<b>- Chapitre 2</b>	
<b>I- Méthode de Monte Carlo Inverse.....</b>	<b>34</b>
1°- définition du système microscopique servant de base à une simulation RMC	
2°- principe de base de RMC	
<b>II- Application de RMC.....</b>	<b>36</b>
<b>II-A Les données expérimentales</b>	
<b>II-B Contraintes géométriques correspondant à des critères physiques</b>	
<b>II-C Intérêt et limitation de la méthode</b>	
<b>- Chapitre III Une étude en RMC de l'eau pure à température ambiante.....</b>	<b>41</b>
<b>I- Système microscopique représentatif à l'application de RMC..</b>	<b>43</b>
1°- Définition des paramètres	
2°- Contraintes de la molécule d'eau	

<b>II- Déroulement de la simulation.....</b>	<b>45</b>
<b>II-1 Evolution et contrôle du processus de convergence</b>	
<b>II-2 Analyses et exploitation des résultats</b>	
a- Corrélations radiales	
b- Corrélations angulaires	
c- Simulation RMC modifiée	
<b>- Chapitre IV Etude de la distribution radiale et des corrélations orientationales dans une solution LiCl-6H<sub>2</sub>O à l'état liquide et vitreux par la méthode de Monte Carlo Inverse.....</b>	<b>57</b>
<b>I- Caractérisation structurale.....</b>	<b>59</b>
1°- Résultats expérimentaux	
2°- Paramètres structuraux	
3°- système microscopique de RMC	
<b>II- Déroulement de la simulation .....</b>	<b>62</b>
<b>III- Résultats et analyse structurale</b>	
<b>III-1 Corrélations partielles.....</b>	<b>63</b>
<b>III-2 Corrélations radiales de paire.....</b>	<b>68</b>
a- corrélations eau-eau	
b- corrélations eau-ions	
c- corrélations ions-ions	
d- discussions	
<b>III-3 Corrélations angulaires.....</b>	<b>80</b>
a- corrélations angulaires eau-eau	
b- corrélations angulaires eau-ions	

<b>III-4 Discussion sur le rôle des ions et de la température.....</b>	<b>84</b>
<b>IV- conclusion.....</b>	<b>88</b>
<b>- Conclusions.....</b>	<b>91</b>

## **Introduction**

Le système étudié est une solution aqueuse de chlorure de lithium de type LiCl,  $RH_2O$ . Nous nous proposons d'observer sa structure dans une fenêtre de concentration correspondant à  $R=6$ , six molécules d'eau pour une molécule du composé, en utilisant une méthode de simulation récente dite de Monte Carlo Inverse (RMC) s'appuyant sur les données expérimentales et pouvant être appliquée avec ou sans potentiel. Parmi les solutions ioniques qui représentent un grand intérêt en physique de l'état de la matière, celle du chlorure de lithium a fait l'objet de nombreuses observations expérimentales utilisant les différentes techniques de diffusion et de diffraction neutronique. L'une des caractéristiques intéressantes qu'il présente est qu'il possède l'aptitude de former un verre sans se cristalliser lorsque sa température diminue. Refroidi, il passe de l'état **liquide** à l'état **vitreux**. Ce système justifie une analyse théorique en complément des données expérimentales.

Les travaux effectués au Laboratoire de Physique des Matériaux<sup>(1,2)</sup> dans ce domaine fournissent les données expérimentales de base pour notre travail. Des mesures structurales faites sur l'eau pure sont aussi disponibles et permettent de servir comme étude test de la méthode de simulation RMC avant de l'appliquer à l'électrolyte aqueux. Ce solvant liquide moléculaire est connu comme ayant un fort moment dipolaire. Sa molécule H-O-H se comporte comme deux charges électriques nettes : négative côté oxygène, positive coté hydrogène, ce qui explique ses propriétés anormales et lui confère une organisation structurale particulière par rapport aux autres liquides. Cela nous incite à examiner l'éventuel changement de son comportement au cours du passage du système d'un état à un autre. Il est utile de voir l'influence de l'eau sur les propriétés des solutions. Les simulations jouent un rôle important dans la compréhension des liquides dont l'étude présente des difficultés expérimentales. Le développement des ordinateurs ont rendu possible l'examen des liquides ioniques où s'ajoute à l'effet des interactions électriques de longue portée celui de la concentration ionique finie, d'où une compétitivité entre les deux effets pouvant exister dans ces systèmes. Les méthodes conventionnelles de simulation de Monte Carlo (MC) ou de Dynamique Moléculaire (DM) ont été utilisées pour l'étude des aspects structuraux avec un certain succès mais les résultats obtenus ne sont pas toujours en accord parfait avec les données expérimentales de diffraction. Pour remédier à ce problème on doit souvent modifier le potentiel de façon semi-empirique pour améliorer le niveau de concordance, ce qui est une tâche difficile.

La méthode développée récemment de Monte Carlo Inverse (RMC) permet de contourner cette difficulté. Elle s'appuie sur les données expérimentales de diffraction de RX et/ou de neutrons pour simuler le système par un modèle tridimensionnelle. Avec la RMC, il n'est pas nécessaire d'introduire un potentiel d'interaction. On force le système-modèle à engendrer des configuration qui sont compatibles quantitativement avec courbes expérimentales et qui satisfont certains autres critères physiques. Les courbes expérimentales disponibles au laboratoire (DPM UCB Lyon 1) sont obtenues par la technique de Diffusion Neutronique pour la solution de chlorure de lithium  $\text{LiCl}_6\text{H}_2\text{O}$ . Elles sont au nombre de quatre Fonctions de corrélations partielles : l'une correspond aux corrélations de l'atome de chlore et les trois autres correspondent chacune à un type défini de corrélation entre les atomes de la solution. Elles sont obtenues respectivement par substitution isotopique de chlore et d'hydrogène. Nous allons montrer au cours de la thèse que la modélisation RMC nous fournit des informations structurales intéressantes qui complètent les données expérimentales, aussi bien pour l'électrolyte à l'état liquide qu'à l'état vitreux.

Au chapitre I nous rappelons quelques éléments de la théorie des liquides, en particulier les fonctions de corrélations en terme duquel nous allons étudier notre système. Nous présenterons au chapitre deux (2) la méthode de Monte Carlo Inverse RMC avec son principe détaillé ainsi que son algorithme.

Le troisième chapitre constitue une étude test de la méthode de simulation RMC à l'aide de résultats de mesures expérimentales sur l'eau pure à la température ambiante 300K. Au chapitre IV, composé de deux parties, nous passerons à l'étude de l'électrolyte aqueux respectivement à l'état liquide à la température ambiante 300K et à l'état vitreux à 120K. La méthode RMC nous a permis d'avoir des systèmes microscopiques <sup>(3,4)</sup> dont les configurations sont compatibles avec les résultats de diffractions neutroniques dont nous disposons. Ces modèles nous ont ensuite permis d'obtenir les corrélations radiales et les corrélations angulaires dans le système pour les deux états thermodynamiques.

## Références :

- (1) B.Prével,"relations entre les propriétés dynamiques et description structurale déterminées par la diffusion neutronique, dans l'électrolyte aqueux LiCl, RH<sub>2</sub>O apte à former un verre", Doctorat de l'université UCB Lyon 1.
- (2) J.F.Jal, A.K.Soper, P.Carmona, J.Dupuy, *J. Phys.: Cond. Matter* 3 (1991) 551-567.
- (3) H.Xu, M.Kotbi, *Phys. Chem. Letters*, 248 (1996) 89-94
- (4) M.Kotbi, H.Xu, *Molecular Physics*, 1998, Vol. 98, No 2, 373-384

**- Chapitre I -**

**Eléments de base pour l'étude d'un liquide**

Le but de l'étude théorique d'un système macroscopique est de déterminer la structure correspondant à son état thermodynamique et de comprendre comment elle dépend des interactions inter/intramoléculaires. La description microscopique de ce système se fait en terme de corrélations intra-atomiques et/ou intermoléculaire. Pour cela on présente d'abord quelques éléments fondamentaux de physique statistique des liquides.

## A/ Rappels de la mécanique statistique

### I- densité de particules et fonction de distribution

On travaille dans l'ensemble canonique N-V-T où l'état macroscopique du système est décrit par le nombre N de particules, son volume V et sa température T. On considère pour simplifier les notations le cas simple d'un système à N particules identiques. La densité de probabilité à l'équilibre thermique s'écrit :

$$f(\underline{r}^N, \underline{p}^N) = (h^{-3N}/N!) \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{r}^N, \underline{p}^N)] / Q_N(V, T) \quad \text{I-1}$$

où h est la constante de Planck et N! résulte de l'hypothèse de l'indiscernabilité des particules <sup>(1)</sup> et  $f(\underline{r}^i, \underline{p}^i)$  traduit la probabilité pour que la particule i (i variant de 1 à N) se trouve à la position  $\underline{r}_i$  et qu'elle ait une quantité de mouvement  $\underline{p}_i$ . Q(V, T) est la fonction de partition

$$Q(V, T) = (h^{-3N}/N!) \int d\underline{r}^N d\underline{p}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{r}^N, \underline{p}^N)] \quad \text{I-2}$$

on peut exprimer alors l'énergie libre <sup>(2)</sup>

$$F = -k_B T \log Q(V, T) \quad \text{I-3}$$

ainsi que l'énergie interne, l'entropie et les autres grandeurs thermodynamiques qui en dérivent.

L'hamiltonien s'écrit comme la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel

$$\mathcal{H}(\underline{r}^N, \underline{p}^N) = (1/2m) \sum_i^N p_i^2 + u(\underline{r}^N) \quad \text{I-4}$$

les intégrales sur les positions et sur les quantités de mouvement deviennent séparées et en sommant sur ces dernières la fonction de partition s'écrit

$$Q(V, T) = (\Lambda^{3N}/N!)Z_N(V, T) \quad \text{I-5}$$

où  $\Lambda = (2\pi mk_B)^{1/2}$  est la longueur d'onde thermique de De Broglie et

$$Z_N(V, T) = \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)] \quad \text{I-6}$$

est appelée intégrale de configuration. Dans le cas d'un gaz parfait les interactions sont négligeables,  $u(\mathbf{r}^N)=0$ ,  $Z_N(V, T)=V^N$  et la fonction de partition s'écrit

$$Q^{\text{id}}(V, T) = (\Lambda^{3N}/N!)V^N \quad \text{I-7}$$

où "id" indique l'idéalité. Dans le cas général l'expression I-3 peut s'écrire

$$F = F^{\text{id}} + F^{\text{ex}} \quad \text{I-8}$$

avec le premier qui correspond à l'idéalité (gaz parfait) et le deuxième aux interactions. De même l'énergie interne s'écrit

$$U = U^{\text{id}} + U^{\text{ex}} \text{ avec } U^{\text{id}} = (3/2)k_B T \quad \text{I-9a}$$

et

$$U^{\text{ex}} = \langle u \rangle = \int d\mathbf{r}^N u(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)] / Z_N(V, T) \quad \text{I-9b}$$

La densité de particules et la fonction à laquelle elle est liée, la Fonction de Distribution de particules à l'équilibre, fournissent des renseignements sur la Structure du Système.

### - fonction de distribution réduite

La densité réduite à n particules  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  s'écrit

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [N!/(N-n)!] \int d\mathbf{r}^{N-n} \exp(-\beta u(\mathbf{r}^N)) / \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)] \quad \text{I-10}$$

Pour l'étude de certaines propriétés thermodynamiques les fonctions de Distribution de Particules d'ordres les moins élevés sont suffisantes pour calculer l'équation d'état du système <sup>(2)</sup>. On a comme par ailleurs :

- fluide isotrope:  $\rho^{(1)}(\underline{r}) = \rho = N/V$  I-10a

- gaz parfait:

$$\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = (N/V)(N-1)/V = \rho^2(1-N^{-1}) \cong \rho^2$$
 I-10b

La fonction de distribution n-particules  $G^{(n)}(\underline{r}^n)$  est liée à la densité de particules correspondante par

$$G^{(n)}(\underline{r}^n) = \rho^{(n)}(\underline{r}^n) / \prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\underline{r}_i)$$
 I-11

et pour un système supposé homogène cette relation devient

$$[\rho^{(1)}(\underline{r})]^n G^{(n)}(\underline{r}^n) = \rho^{(n)}(\underline{r}^n)$$
 I-11a

En général, la fonction de distribution la plus fréquemment utilisée est la fonction de distribution de paire. De la relation précédente on obtient

$$G^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) / \rho^2$$
 I-11b

ou  $H(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = [\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) - \rho^2] / \rho^2$  I-11c  
 $= G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) - 1$

exprimant l'écart par rapport à l'idéalité. En supposant le système isotrope on obtient

$$G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = G(r) \quad , \quad \text{où } r = |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|$$
 I-12a

ou  $H(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = G(r) - 1 = H(r)$  I-12b

$G(r)$  est appelée Fonction de Distribution Radiale et  $H(r)$  la fonction de Corrélation Radiale. Elles sont très fréquemment utilisées pour l'étude de la structure locale des liquides.

## - Liens avec la thermodynamique

### 1°- énergie interne

Si l'énergie potentielle du système est une somme d'interactions de paire

$$u(\underline{r}^N) = (1/2) \sum_{i \neq j}^N \sum v_{ij}(\underline{r}) \quad \text{I-13}$$

alors le terme d'interaction de l'énergie interne sera

$$U^{\text{ex}} = \int d\underline{r}^N (1/2) \sum_{i \neq j}^N \sum v_{ij}(\underline{r}) \exp[-\beta u(\underline{r}^N)] / Z_N(V, T) \quad \text{I-14}$$

$$= [N(N-1)/2] \int v_{ij}(\underline{r}_{ij}) \{ d\underline{r}^N \exp[-\beta u(\underline{r}^N)] / Z_N(V, T) \} \quad \text{I-14a}$$

$$= [N^2/2V^2] \int v(\underline{r}_{12}) G^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2$$

d'après la relation I-11a en supposant le système homogène. En faisant le changement de variable  $\underline{r} = \underline{r}_2 - \underline{r}_1$  l'équation ci-dessus devient

$$U^{\text{ex}} = [N^2/2V] \int v(\underline{r}_{12}) G^{(2)}(\underline{r}_{12}) d\underline{r} \quad \text{I-14b}$$

s'écrivant pour le cas isotrope

$$U^{\text{ex}} = 2\pi\rho \int_0^{\infty} v(r) G^{(2)}(r) r^2 dr \quad \text{I-14c}$$

De là on conclut que l'énergie interne est une intégrale du potentiel de paire et de la fonction de distribution radiale. Cette relation liant une des propriétés thermodynamiques du système à ses propriétés microscopiques est appelée équation d'énergie

### 2°- pression

On écrit l'équation de Clausius pour N particules

$$\mathcal{V}(\underline{r}^N) = \sum_{i=1}^N \underline{r}_i \cdot \underline{E}_i \quad \text{I-15}$$

où  $\underline{F}_i$  est la force totale appliquée à la particule  $i$ .  $\mathcal{V}(\underline{r}^N)$  peut être décomposée en deux termes: l'un relatif aux interactions intérieures l'autre aux interactions extérieures

$$\langle \mathcal{V}(\underline{r}^N) \rangle = \langle \mathcal{V}_{\text{int}}(\underline{r}^N) \rangle + \langle \mathcal{V}_{\text{ext}}(\underline{r}^N) \rangle \quad \text{I-15a}$$

Le deuxième terme de l'expression se calcule en considérant les forces totales  $\underline{F}_i$  appliquées à l'échantillon. En prenant la valeur moyenne dans le temps de la fonction de Clausius <sup>(3)</sup> I-15 la relation I-15a devient donc

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V}(\underline{r}^N(t)) \rangle_t &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} -3Nk_B T & \text{I-15b} \\ &= \langle \mathcal{V}_{\text{int}}(\underline{r}^N) \rangle - 3pV & \text{I-15c} \end{aligned}$$

il revient à écrire

$$\begin{aligned} \beta p / \rho &= 1 + (\beta / 3N) \langle \mathcal{V}_{\text{int}}(\underline{r}^N) \rangle \\ &= 1 + [\beta / 3N Z_N(V, T)] \int d\underline{r}^N \exp[-\beta \mathcal{V}(\underline{r}^N)] \left\{ \sum_{i=1}^N \underline{r}_i \cdot \underline{\nabla}_i \sum_{i \neq j} \mathcal{V}(r_{ij}) \right\} \\ &= 1 + (\beta / 3N) \left\{ (1/2) \sum_{i \neq j}^N \sum Z_N^{-1}(V, T) \int d\underline{r}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\underline{r}^N)] \underline{r}_{ij} \cdot \underline{\nabla}_{ij} \mathcal{V}(r_{ij}) \right\} \end{aligned} \quad \text{I-16a}$$

en suivant la même procédure que pour le calcul de l'équation de l'énergie on arrive à

$$\begin{aligned} \beta p / \rho &= 1 + (\beta \rho / 6) \int r v'(r) G(r) dr \\ &= 1 + (2\pi \beta \rho / 3) \int v'(r) G(r) r^3 dr \end{aligned} \quad \text{I-16b}$$

où  $v'(r)$  est la première dérivée de  $v(r)$ . On établit une équation exprimant la pression à l'aide de la fonction de distribution radiale et de la dérivée du potentiel et qu'on appelle équation de la pression ou plus couramment équation du viriel.

## II- Facteur de structure et la diffusion neutronique

### II-1 Système à un seul composant

On fait d'abord le calcul du cas d'un système simple à un composant avant de le généraliser à un mélange. La composante de Fourier de la densité locale s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho_{\underline{k}} &= \int \rho(\underline{r}) \exp(-i\underline{k} \cdot \underline{r}) \, d\underline{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \exp(-i\underline{k} \cdot \underline{r}_i) \end{aligned} \quad \text{I-17}$$

où il est noté  $\rho_{\underline{k}} = \rho(\underline{k})$  et la Fonction de Corrélation densité-densité dans l'espace de Fourier définie comme

$$S(\underline{k}) = (1/N) \langle \rho(\underline{k}) \rho(-\underline{k}) \rangle \quad \text{I-18}$$

est le Facteur de Structure Statique. En introduisant la relation I-17 ceci devient

$$\begin{aligned} S(\underline{k}) &= 1 + (1/N) \langle \sum_{i \neq j} \exp[-i\underline{k} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j)] \rangle \\ &= 1 + (1/N) \langle \sum_{i \neq j} \sum \int d\underline{r} \, d\underline{r}' \exp[-i\underline{k} \cdot (\underline{r} - \underline{r}')] \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \delta(\underline{r}' - \underline{r}_j) \rangle \\ &= 1 + (1/N) \int d\underline{r} \, d\underline{r}' \exp[-i\underline{k} \cdot (\underline{r} - \underline{r}')] \rho^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}') \\ &= 1 + (1/\rho) \int d\underline{r} \exp[-i\underline{k} \cdot (\underline{r})] \rho^{(2)}(\underline{r}) \end{aligned} \quad \text{I-18a}$$

qui s'écrit pour un système homogène (éq.I-11)

$$S(\underline{k}) = 1 + \rho \int d\underline{r} \exp[-i\underline{k} \cdot (\underline{r})] [G(\underline{r}) - 1] \quad \text{I-19}$$

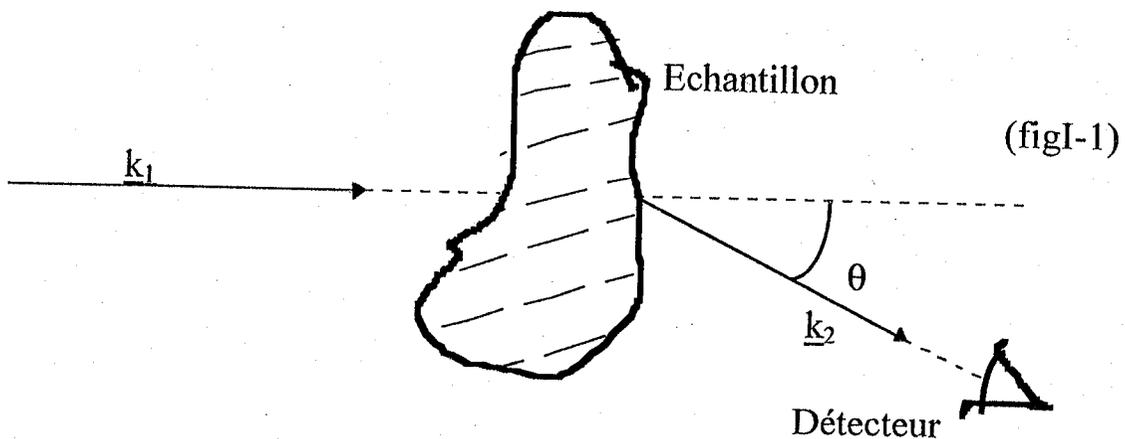
L'expression montre que la fonction de distribution radiale est déterminée par la transformée de Fourier inverse de  $S(k)$ . Dans le cas d'un système isotrope on a :

$$S(k) = 1 + (4\pi\rho/k) \int_0^{\infty} dr \sin(kr) r [G(r) - 1] \quad \text{I-19a}$$

Le facteur de structure peut être obtenu à partir de mesures expérimentales par la technique de diffusion de neutrons ou rayon X. Considérons une onde plane (figI-1) d'un rayonnement incident diffusée par un échantillon sous un angle  $\theta$  :

$$\psi(\underline{r}) \propto \exp(i\underline{k}_1 \cdot \underline{r})$$

I-20



à une distance suffisamment grande de l'échantillon cette onde devient

$$\psi(\underline{r})_{r \rightarrow \infty} \propto \exp(i\underline{k}_1 \cdot \underline{r}) + [f(\theta)/r] \exp(i\underline{k}_2 \cdot \underline{r})$$

I-21

et l'intensité de la composante diffusée observée sous un angle solide  $\Omega$  et une direction  $(\theta, \varphi)$  est

$$|f(\theta)|^2 = d\sigma/d\Omega$$

I-22

$\sigma$  étant la Section Efficace de Diffusion Différentielle ayant la dimension d'une surface. En supposant la diffusion élastique  $|\underline{k}_1| = |\underline{k}_2|$  la diffusion ne dépend que de la longueur  $k$  (figI-2) du vecteur d'onde

$$\underline{k} = \underline{k}_2 - \underline{k}_1 \quad \text{avec } k = 2k \cdot \sin(\theta/2) = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$$

I-23

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation incidente.

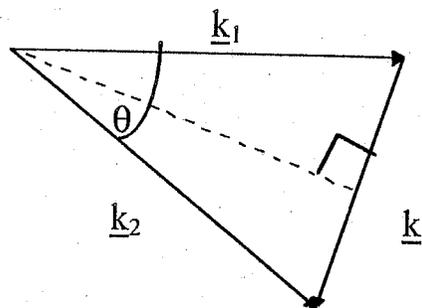


Fig. I-2

On se limite désormais à la diffusion neutronique. L'interaction neutron-nucléon atomique est de courte portée et le potentiel totale correspondant peut être exprimé par une somme de fonctions delta

$$v(\underline{r}) = (2\pi\hbar^2/m) \sum_{i=1}^N b_i \delta(\underline{r}-\underline{r}_i) \quad \text{I-24}$$

avec  $\hbar = h/2\pi$  et  $b_i$  la longueur de diffusion relative au nucléon de l'espèce atomique  $i$  du système. Pour la plus part des éléments cette quantité est positive. Elle est négative pour l'hydrogène par contre pour son isotope le deutérium elle est positive ( $b_H = -3.741 \cdot 10^{-12} \text{cm}$ ,  $b_D = +0.66610^{-12} \text{cm}$ )

L'état d'un système est décrit en général par l'équation de Shrödinger

$$(-\hbar^2/2m\nabla^2 + v(\underline{r})) \psi(\underline{r}) = E\psi(\underline{r}) \quad \text{I-25}$$

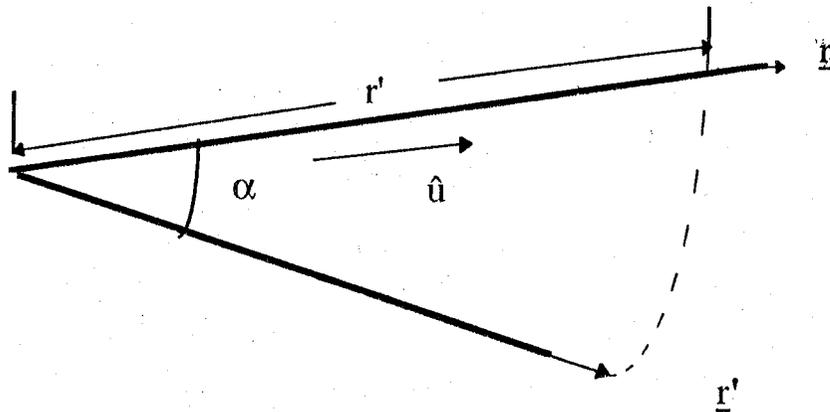
dont la solution générale satisfaisant les conditions aux limites I-23 s'écrit

$$\psi(\underline{r}) = \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \underline{r}) - (m/2\pi\hbar^2) \int \{ \exp[i\mathbf{k}_1 \cdot |\underline{r}-\underline{r}'|] / |\underline{r}-\underline{r}'| \} v(\underline{r}') \psi(\underline{r}') d\underline{r}' \quad \text{I-25a}$$

Le deuxième terme dans I-25a représente la superposition des ondes sphériques diffusées par toutes les particules de l'échantillon. Pour une interaction faible  $v(r)$  on peut remplacer  $\psi(\underline{r}')$  par  $\exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \underline{r}')$  en invoquant la première approximation de Born. On a donc

$$\psi(\underline{r}) \cong \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \underline{r}) - (m/2\pi\hbar^2) \int \{ \exp[i\mathbf{k}_1 \cdot |\underline{r}-\underline{r}'|] / |\underline{r}-\underline{r}'| \} v(\underline{r}') \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \underline{r}') d\underline{r}' \quad \text{I-25b}$$

A une grande distance de l'échantillon ( $r \rightarrow \infty$ ) (fig I-3):



on a

$$|\underline{r} - \underline{r}'| = (r^2 + r'^2 - 2 \underline{r} \cdot \underline{r}')^{1/2} \cong r - r' \hat{u} \quad \text{où } \hat{u} = \underline{r}/r \quad \text{I-26}$$

en supposant la diffusion élastique on a  $k_1 \hat{u} = \underline{k}_2$  I-25b devient :

$$\psi(\underline{r}) \cong \exp(i \underline{k}_1 \cdot \underline{r}) - (m/2\pi \hbar^2) \left\{ \exp(i \underline{k}_1 \cdot \underline{r}) / r \right\} \int \exp(-i \underline{k}_2 \cdot \underline{r}') v(\underline{r}') \exp(i \underline{k}_1 \cdot \underline{r}') d\underline{r}' \quad \text{I-27}$$

Finalement en comparant I-27 et I-21 on déduit

$$f(\theta) = - (m/2\pi \hbar^2) \int \exp(-i \underline{k} \cdot \underline{r}) v(\underline{r}) d\underline{r} \quad \text{I-28}$$

où  $\underline{k} = \underline{k}_2 - \underline{k}_1$  est le vecteur de diffusion. On conclut que l'amplitude de diffusion est la transformée de Fourier du potentiel diffusant  $v(\underline{r})$  et de l'expression (I-27) on voit que  $f(\theta)$  est un élément de matrice entre l'état initial et l'état final du neutron représentés par des ondes planes.

S'il y a uniquement une espèce isotopique sans spin il n'y a pas de contribution incohérente. Dans ce cas l'amplitude de diffusion est

$$f(\theta) = -b \int \exp(-i \underline{k} \cdot \underline{r}) \delta(\underline{r}) d\underline{r} = -b \quad \text{I-29}$$

où  $b$  est la longueur de diffusion de l'espèce et par conséquent en absence de diffusion incohérente la section efficace s'écrit

$$d\sigma/d\Omega = Nb^2S(\underline{k}) \quad \text{I-30}$$

où le facteur  $Nb^2$  représente la diffusion de  $N$  noyaux indépendants et  $S(\underline{k})$  représente ainsi la Corrélation Cohérente entre les atomes.

L'expression de la section efficace calculée des équations I-22 et I-28, s'écrit :

$$d\sigma/d\Omega = \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j \exp -i\underline{k} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j) \rangle \quad \text{I-31}$$

soit 
$$d\sigma/d\Omega = N\langle b_i^2 \rangle + \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N b_i b_j \exp -i\underline{k} \cdot (\underline{r}_i - \underline{r}_j) \rangle \quad \text{I-32}$$

La détermination de cette grandeur accessible à l'expérience est importante car elle fournit les renseignements structuraux du système. Dans le calcul les longueurs de diffusion sont prises en valeurs moyennes sur toutes les espèces isotopiques de l'échantillon et sur leurs états de spin.

## II-2 Systèmes à plusieurs composants

### a- facteur de structure partiel

En général la structure d'un liquide est caractérisé par un facteur de structure total,  $S(\underline{k})$ , lié par la transformée de Fourier à la fonction de distribution de paire  $G(\underline{r})$ . En supposant le liquide isotrope ces deux fonctions sont liées par la relation :

$$S(\underline{k}) = 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 (G(r) - 1) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad \text{I-33}$$

Sa description est donnée les Facteurs de Structure Partiels de paire entre les espèces  $\alpha$ ,  $\beta$ . Il est relié à la fonction de distribution de paire correspondante par une équation identique :

$$S_{\alpha\beta}(\underline{k}) = 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad \text{I-34}$$

Dans une expérience de diffusion, le facteur de structure total est développé en série de facteurs de structure partiels. Il dépend des longueurs moyenne de diffusion cohérente  $b_\alpha$  et de la fraction  $c_\alpha$  des espèces atomiques  $\alpha$  constituant le liquide et s'écrit :

$$S(k) = \sum_{\alpha, \beta}^N c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(k)$$

$$\text{ou } S(k) = \sum_{\alpha=\beta}^N c_{\alpha}^2 b_{\alpha}^2 S_{\alpha\alpha}(k) + 2 \sum_{\alpha \neq \beta}^N c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(k) \quad \text{I-35}$$

Le facteur de structure total  $S(k)$  est développé sous une forme plus pratique suivant la technique de mesure expérimentale. Les facteurs de structure partiels  $S_{\alpha\beta}(k)$  figurent chacun dans la relation précédente avec un poids différent selon l'espèce atomique

### III- Corrélations Angulaires dans un système moléculaire

Les fonctions de densité et de distribution de molécules dépendent des orientations moléculaires. L'expression de la fonction de distribution de paire entre deux molécules s'écrit :

$$G^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \omega, \omega') = (8\pi^2/\rho)^2 \langle \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}) \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}') \delta(\omega_i - \omega) \delta(\omega_j - \omega') \rangle \quad \text{I-36}$$

$\mathbf{R}$ ,  $\omega$  sont respectivement le vecteur position du centre de masse et le vecteur représentant les angles d'Euler ( $\varphi$ ,  $\theta$ ,  $\chi$ ) de la molécule dans un système de référence donné,  $N$  est le nombre de molécules,  $\rho$  est la densité moyenne du nombre de molécules, et  $\langle \dots \rangle$  une moyenne d'ensemble statistique. L'expression I-38 s'écrit dans le développement en harmoniques sphériques généralisées :

$$G^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \omega, \omega') = \sum_l [(2l+1)/4\pi] \sum_m \sum_{n_1, n_2} C(l_1, l_2, l; m, \underline{m}, 0) G(l_1, l_2, n_1, n_2, r) \times D_{mn_1}^{l_1}(\omega) D_{mn_2}^{l_2}(\omega')$$

I-36a

où  $\underline{m} = -m$  avec  $m$  variant entre  $-\text{minimum}\{l_1, l_2\}$  à  $+\text{minimum}\{l_1, l_2\}$ ,  $r = |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ ,  $0 < n_{1,2} < l_{1,2}$ ,  $C(l_1, l_2, l, m, \underline{m}, 0)$  sont les coefficients de Clebsch-Gordan (CG), les parties radiales et angulaires sont représentées respectivement par la fonction  $G(l_1, l_2, n_1, n_2, r)$  et les harmoniques sphériques généralisées  $D_{mn}^l$ . Utilisant les propriétés d'orthogonalité de ces derniers et les règles de sommation des CG, on inverse l'égalité I-36a pour trouver :

$$G(l_1, l_2, l, n_1, n_2, r) = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \sum_m C(l_1, l_2, l; m, \underline{m}, 0) \langle G^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \omega, \omega') \times D_{mn1}^{l_1}(\omega) D_{mn2}^{l_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'}$$

I-37

avec  $-\min(l_1, l_2) < m < \min(l_1, l_2)$ . La double moyenne statistique  $\langle \dots \rangle_{\omega, \omega'}$  porte sur les orientations  $\omega$  et  $\omega'$ . En introduisant l'expression I-37 on obtient :

$$\begin{aligned} \langle G^{(2)}(\mathbf{r}, \omega, \omega') D_{mn1}^{l_1}(\omega) D_{mn2}^{l_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'} &= \\ &= 1/\rho N \langle \langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{ij}) D_{mn1}^{l_1}(\omega) D_{mn2}^{l_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'} \rangle \\ &= g_{cc}(\mathbf{r}) \langle D_{mn1}^{l_1}(\omega) D_{mn2}^{l_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'} \end{aligned}$$

I-38

sachant que la moyenne statistique extérieure porte sur les positions des particules. La fonction  $g_{cc}$  est définie par

$$g_{cc}(\mathbf{r}) = (1/\rho N) \langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}) \rangle \quad \text{I-39}$$

c'est la fonction de corrélation de paire centre-centre. L'équation I-37 devient

$$G(l_1, l_2, l, n_1, n_2, r) = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) g_{cc}(r) \sum_m C(l_1, l_2, l; m, \underline{m}, 0) \times \langle D_{mn1}^{l_1}(\omega) D_{mn2}^{l_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'}$$

I-40

La moyenne  $\langle \dots \rangle_{\omega, \omega'}$  porte sur les orientations des molécules dont le centre est distant de  $r$ .  $g_{cc}(r)$  est la première fonction et la plus simple dans la série des coefficients angulaires que l'on peut déterminer en simulation à l'aide des équations I-39 et I-40.

#### IV- Exemples de modèle de potentiels d'interactions interatomiques

Un modèle de potentiel plus réaliste peut être obtenu de différentes manières : par un calcul détaillé en mécanique quantique, à partir de résultats expérimentaux ou de simples hypothèses basées sur les propriétés physico-chimiques connues du système. 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 de potentiels d'interactions associés aux espèces chimiques ou aux molécules.

##### IV-1 Systèmes de particules neutres

Parmi les modèles les plus connus on peut citer :

##### - le modèle de sphère dures

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

$$\begin{aligned} v(r) &= \infty & r < d = d_{ij} \\ v(r) &= 0 & r > d \end{aligned} \quad \text{I-41}$$

$d$  diamètre de sphère dure (Fig.I-1) entre les atomes  $i$  et  $j$

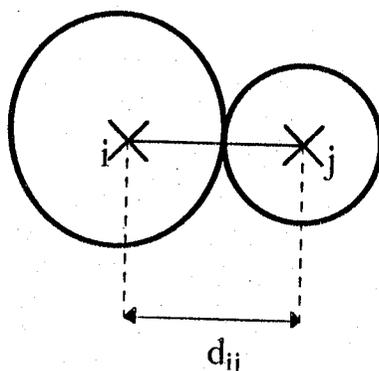


Fig.I-1

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 induit est de contribution importante; les autres d'ordre supérieur  $r^{-8}$  dipôle-quadripôle,  $r^{-10}$  quadripôle-quadripôle..sont généralement négligeables. Le potentiel le plus utilisé est :

- **potentiel Lenard-Jones:**

$$v(r) = 4\varepsilon[-(\sigma/r)^6 + (\sigma/r)^{12}] \quad \text{I-42}$$

$\varepsilon$  profondeur du puits de potentiel,  $\sigma$  distance de séparation des particules où le potentiel est nul.

#### IV-2 Systèmes comportant des charges

- **modèle de 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 :

$$v_{\alpha\beta}^c = \infty \quad r < d_{\alpha\beta} = (1/2)(d_{\alpha\alpha} + d_{\beta\beta}) \quad \text{I-43}$$

$d_{\alpha\alpha}$  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. On utilise un potentiel d'interaction entre des sites que l'on définit suivant le type de molécules <sup>(3)</sup>.

- **Modèle d'interaction à longue portée**

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

$$v_{ij}(r) = k \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}}$$

I-44

entre les espèces chargées  $i$  et  $j$  à une distance  $r_{ij}$  et où  $z_i e$  et la charge de l'espèce  $i$ .

### - 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 paires 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<sup>(9)</sup>. Souvent on élabore un modèle combinant des types choisis de potentiels adaptés à la nature du composé considéré en écrivant:

$$v(\underline{r}^N) = v^C(\underline{r}^N) + v^L(\underline{r}^N) \quad \text{I-45}$$

où les termes indiquent respectivement les interactions à courte et longue portée. Dans le calcul de P. Bopp et col.<sup>(6)</sup> étudiant la structure de l'électrolyte  $\text{LiCl}_4\text{H}_2\text{O}$ , en plus des ions, la molécule d'eau est représentée en affectant des charges discrètes aux atomes d'oxygène et d'hydrogène tenant compte de la neutralité du solvant. Ainsi dans ce cas et dans beaucoup de modèles calculés, on peut remarquer souvent la présence de termes de Lenard-Jones, de Coulomb et en exponentielle tenant compte de l'effet d'écran des charges.

## B/ Méthodes expérimentales et de simulations

L'étude des propriétés du liquide peut être concernée soit par des mesures à l'échelle microscopique ou à une échelle macroscopique. Les premiers dépendent fortement de la méthode d'approximation du modèle de potentiel d'interaction utilisé. Les autres dépendant de la technique et de la précision de mesure renseignent directement sur les propriétés étudiées. Les deux cas sont complémentaires pour la description du système.

## B-1 Expériences de diffusion

Les expériences de diffusion de radiations sont un moyen performant permettant l'observation microscopique. Parmi les techniques les plus généralement utilisées dans ce domaine on peut citer les diffractions de Rayons X et de Neutrons. Pour illustrer ceci on donne un exemple de grandeur accessible à l'expérience. 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  $N(N+1)/2$ . En expérience la mesure de ces derniers est effectuée de manière que le poids de  $S_{\alpha\beta}(k)$  soit différente d'une mesure à l'autre. Ceci se fait par la méthode dite de substitution isotopique qui permet d'utiliser différentes longueurs de diffusion cohérente  $b_\alpha$ . Comme il n'existe pas toujours des isotopes pour tous les constituants, les facteurs de structures individuels ne peuvent être tous déterminés. On mesure alors des combinaisons de ces fonctions de sorte que l'on peut écrire l'équation I-35 comme

$$\begin{aligned} S(k) &= \sum_{\alpha,\beta=1}^N a_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}(k) \\ &= \sum_{l=1}^N a_l S_l(k) \end{aligned} \quad \text{I-46}$$

$S_l(k)$  étant une somme partielle correspondant à un type de corrélations combinées. En prenant l'exemple de la solution aqueuse de chlorure de lithium  $\text{LiCl}, \text{RH}_2\text{O}$ , on obtient pour ce composé de quatre constituants en écrivant I-37 sous la forme :

$$\begin{aligned} S(k) &= \alpha_{11} S_{11} + 2(\alpha_{12} S_{12} + \alpha_{13} S_{13} + \alpha_{14} S_{14}) \\ &\quad + \alpha_{22} S_{22} + 2(\alpha_{23} S_{23} + \alpha_{24} S_{24}) \\ &\quad + \alpha_{33} S_{33} + 2\alpha_{34} S_{34} \\ &\quad + \alpha_{44} S_{44} \end{aligned} \quad \text{I-46a}$$

avec  $\alpha_{ij} = c_i c_j b_i b_j$  où  $i, j = 1, 2, 3, 4$  et  $i, j$  indiquent respectivement les atomes O, H, Cl, Li. La méthode de substitution isotopique hydrogène/deutérium <sup>(4)</sup> permet d'obtenir les types de corrélations représentées respectivement par  $S_{XX}$ ,  $S_{XH}$ ,  $S_{HH}$ . Pour cela l'équation précédente est mise sous la forme :

$$S(k) = c_x^2 b_x^2 S_{XX}(k) + 2c_x c_H b_x b_H S_{XH} + c_H^2 b_H^2 S_{HH}(k) \quad \text{I-46b}$$

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 peut être déterminées par l'expérience en effectuant des mesures <sup>(8)</sup> sur trois échantillons qui ont des pourcentages de deutérium différents calculés de telle manière que le déterminant caractéristique  $|c_i b_i|$  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 I-48b sont :

$$S_{XX}(k) = \alpha'_{11} S_{11} + \alpha'_{13} S_{13} + \alpha'_{14} S_{14} + \alpha'_{33} S_{33} + \alpha'_{34} S_{34}$$

$$\alpha'_{ij} = \alpha_{ij} / \sum_{mn} \alpha_{mn} \quad \alpha_{mn} = \alpha_{ij} \quad m, n \neq 2 \quad \text{et } i, j = 1, 2, 3, 4$$

$$S_{XH}(k) = \alpha''_{21} S_{21} + \alpha''_{23} S_{23} + \alpha''_{24} S_{24} \quad \text{I-47}$$

avec  $\alpha''_{ij} = c_i b_i / \sum_{mn} \alpha''_{mn} \quad \alpha''_{mn} = c_i b_i \quad i, j \neq 2$

$$S_{HH}(k) = 1 \cdot S_{HH}(k)$$

Le signe 'prime' dans les équations I-47 indique 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 I-47.

## B-2 Méthodes classiques de simulation

Les méthodes de simulation sont des techniques quasiexpérimentales constituant un moyen performant d'exploration et d'analyse des résultats expérimentaux. Parmi les plus appliquées, la méthode Metropolis Monte Carlo (MMC) où la température est fixée dans l'ensemble statistique (N,V,T) est de nature stochastique basée sur des déplacements successifs des particules du système et la Dynamique Moléculaire (MD) déterministe appliquant le principe de la mécanique classique à énergie fixée dans l'ensemble (N,V,T). Ne nécessitant pas un nombre très élevé de particules, ces méthodes de simulation sont pratiques à utiliser. Des conditions aux limites périodiques sont définies pour représenter le système réel. Le nombre de configurations qu'on peut ainsi obtenir est suffisant pour déterminer des moyennes statistiques sur les propriétés structurales ou dynamiques du système et décrire son comportement macroscopique.

Ces méthodes utilisent un modèle d'interactions microscopiques. Le système sur lequel est basée la simulation est une cellule élémentaire se composant de  $N$  particules et de volume  $V$  donné. On fixe respectivement l'énergie, pour le cas de MD dans l'ensemble  $(N, V, E)$  et la température pour MMC dans l'ensemble  $(N, V, T)$ .

### **1- Dynamique Moléculaire ( DM )**

Le but principal de cette méthode de simulation est de calculer les propriétés physico-chimique d'un système en supposant essentiellement que le potentiel d'interaction est connu. Plus particulièrement des hypothèses sont faites sur les atomes et les molécules ainsi que sur le modèle de potentiel. Telle qu'elle est conçue elle se prête facilement à l'étude des mouvements moléculaires en comparaison aux méthodes MC. Elle calcule essentiellement la trajectoire du système par les principes de la mécanique classique. Elle donne à chaque configuration les positions et les quantités de mouvement des atomes. Le temps de calcul est conditionné par la détermination à chaque pas de l'énergie totale du système.

#### **- principe**

- disposer d'un ensemble de valeurs de vitesses ( moments cinétiques ) suivant une distribution de Maxwell-Boltzmann et correspondant à une température de l'expérience tel que la résultante des moments cinétiques est nulle

- les trajectoires  $( \underline{r}_i, \underline{p}_i )$  ou configurations sont calculées par le principe de la mécanique classique

- les particules doivent interagir suivant un modèle d'interaction défini

- les propriétés thermodynamiques ou autres sont obtenues par une moyenne statistique.

### **2- Metropolis Monte Carlo ( MMC )**

Les configurations sont générées par des déplacements aléatoires successifs des espèces atomiques partant de positions initiales et d'un modèle de potentiel d'interaction.

#### **Algorithme :**

##### **1°- configuration initiale et modèle de potentiel**

$N$  atomes sont placés dans une cellule avec des conditions aux limites périodiques (les positions des particules se répètent à l'infini pour

représenter le système macroscopique), de volume  $V$  à une température  $T$  fixée. Si la cellule est choisie de forme cubique la densité  $N/L^3$  doit être égale à celle imposée du système. La probabilité d'une configuration particulière est donnée par

$$P_0 \propto e^{-U_0/kT}$$

où  $U_0$  est l'énergie potentielle calculée à la base du modèle défini du potentiel.

2°- le déplacement aléatoire d'un atome engendre une nouvelle configuration de probabilité égale à

$$P_n \propto e^{-U_n/kT}$$

il s'en suit 
$$P_n / P_0 = e^{-(U_n - U_0)/kT} = e^{-\Delta U/kT}$$

3°- si  $\Delta U < 0$  la nouvelle configuration est acceptée et sera le point de départ

si  $\Delta U > 0$  elle n'est acceptée que si la probabilité  $e^{-\Delta U/kT}$  est supérieure à un nombre aléatoire  $x$  ( $0 < x < 1$ ). Autrement elle est rejetée et on retourne à la configuration précédente qui est ajoutée à l'ensemble afin de respecter les conditions d'équilibre détaillée.

4°- le cycle est repris à partir du 2° jusqu'à atteindre le minimum de  $U$

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 il faut 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 <sup>(7)</sup> dit de Monte Carlo Inverse (ou RMC de l'anglais Reverse Monte Carlo) C'est une méthode de simulation permettant de construire un modèle de système à trois dimensions s'appuyant sur le maximum de données expérimentales qu'on peut avoir sur le composé étudié et ceci sans être obligé d'introduire un potentiel. Elle peut être appliquée sans avoir besoin de potentiel pourvu que des données sur le système issues de l'expérience ou provenant de simulations différentes soient disponibles en nombre suffisant. Elle permet de fournir plus de détails sur la structure du système et en particulier permet de calculer les fonctions de corrélations ou de structure individuelles que nous aborderons aux chapitres III et IV.

## Références :

- (1) J.Y. Derrien, Thèse, "Structure des Liquides KCl, CsCl, AgCl par Diffraction de Neutrons", Doctorat Essciences 30 Mai 75
- (2) D. Chandler, "Introduction to Modern Statistical Mechanics" Oxford Univ. Press 1987
- (3) J.P. Hansen, I.R. McDonald, "Theory of Simple Liquide", Academic Press 1986
- (4) J.F.Jal, A.K.Soper, P.Carmona, J.Dupuy, J.Phys.:Condens. Matter 3 (1991) 551-567
- (5) H.Xu, M.Kotbi, Phys. Chem. Letters, 248 (1996) 89-94
- (6) P.Bopp, I. Okada, H.Ohtaki, K.Heinzinger, Z. Naturforsch 40a, 116-125 (1985)
- (7) R.L. McGreevy, M.A. Howe, J.D. Wicks, RMCA Version 3, Oct. 1993
- (8) B.Prével, "Relations entre les propriétés dynamiques et description structurale déterminées par la diffusion neutronique, dans l'électrolyte aqueux LiCl, RH<sub>2</sub>O apte à former un verre", Doctorat de l'université UCB Lyon 1, Sep. 1993
- (9) M.-C. Bellissent-Funel and G.W. Neilson, "The Physics and Chemistry of Aqueous Ionic Solutions". series C: Math. And Phys. Sciences Vol.205, ISBN 90-277-253469.

**- Chapitre II -**

**Méthode de Monte Carlo Inverse RMC**

L'application de la dynamique moléculaire ou de Monte Carlo repose principalement sur le modèle d'un potentiel. La qualité des résultats obtenus avec ces méthodes dépendent fortement du type de modèle d'interaction choisi. Il arrive que certaines propriétés calculées ne concordent pas avec l'expérience<sup>(1)</sup>. Cependant un écart important entre les résultats calculés et expérimentaux ne peut pas permettre de tirer des conclusions définitives. On se trouve donc dans la nécessité de modifier le potentiel à la lumière des renseignements que l'on peut tirer des résultats expérimentaux. On peut noter qu'à la difficulté du potentiel de caractère empirique s'ajoute le temps assez long nécessaire au calcul de l'énergie d'interaction du système.

La méthode de Monte Carlo Inverse suggérée d'abord par Mc Greevy et Pusztai<sup>(1, 7)</sup> peut contourner ces obstacles. Elle produit un modèle de structure tridimensionnelle du système désordonné en se basant sur les données expérimentales disponibles sans qu'un potentiel ne soit exigé. Ceci permet une souplesse de la méthode pour une application utilisant une combinaison de plusieurs données expérimentales issues de différentes techniques de mesures. Elles sont fournies par les expériences de diffusion de radiations telles que les Neutrons, les Rayons X ou même les résultats de théories approximatives.

## **I- Méthode de Monte Carlo Inverse**

### **1°- définition du système microscopique servant de base à une simulation RMC**

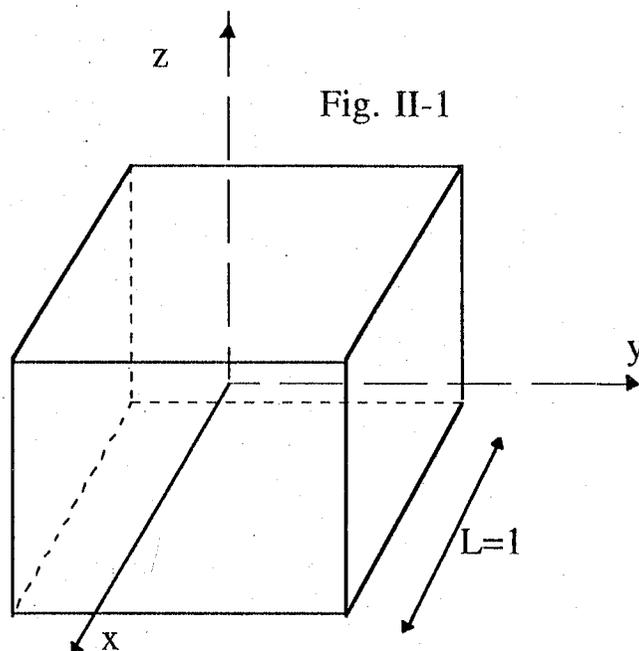
On dispose des paramètres expérimentaux en particulier la densité atomique  $\rho(\text{at}/\text{A}^3)$  déduite de la densité massique  $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$  et la température de l'expérience.

Les conditions aux limites doivent être établies en définissant une cellule élémentaire de simulation dont la forme géométrique peut être cubique ou autre. Elle contient le nombre total de N atomes et la taille est déduite de la densité  $\rho$  de particules. Pour une boîte cubique, on a  $L = V^{1/3}$ , V étant le volume égal à  $N/\rho$ . Ainsi un atome de coordonnées (X, Y, Z) se trouve en un point de la cellule tel que

$$-L/2 < (X, Y, Z) < L/2$$

II-1

par rapport au repère fixé au centre. La dimension de la boîte de simulation sera ensuite normalisée. Le calcul se fait par rapport aux coordonnées réduites (FigII-1) telles que  $-1 < (x, y, z) < +1$



Pour éviter les effets de bord et représenter un système macroscopique on applique les conditions aux limites périodiques répliquant à l'infini les positions des atomes dans la cellule élémentaire.

## 2°- principe de base de RMC

En vue d'application de la méthode RMC on dispose de données expérimentales<sup>(2)</sup> ou de toute autre donnée numérique relative à la structure du système. La fonction correspondante s'écrit en général  $F^e(x_i)$ ,  $i$  variant de 1 à  $n$ ,  $n$  étant le nombre de points de la courbe. Elle peut être le facteur de structure partielle  $S_{\alpha\beta}(Q_i)$  ou sa transformée de Fourier inverse  $g_{\alpha\beta}(r_i)$ ,  $x_i$  étant alors soit la longueur du vecteur de diffusion  $Q_i(\text{\AA}^{-1})$  soit la distance  $r_i(\text{\AA})$ . Les indices  $\alpha$  et  $\beta$  désignent le type de corrélations de paires qui peut être simple ou une superposition de plusieurs fonctions de paires. A la première itération on calcule cette fonction particulière correspondant à la configuration initiale. Supposons que  $F^c(x_i)$  soit la fonction calculée à l'aide du modèle réel. La différence entre cette valeur et la valeur expérimentale en un point  $x_i$  s'écrit

$$e_i = F^e(x_i) - F^c(x_i) \quad \text{II-2}$$

la probabilité correspondante est supposée suivre une distribution normale :

$$p(e_i) = (1/\sqrt{\pi} \sigma(x_i)) \exp[-e_i^2/2\sigma^2(x_i)] \quad \text{II-3}$$

$\sigma$  est la déviation standard de la distribution normale. Elle correspond aux incertitudes des points expérimentaux et est choisie en générale uniforme. La probabilité totale est alors :

$$P(e_i) = \prod_{i=1}^n p(e_i) = (1/\sqrt{\pi} \underline{\sigma}(x_i))^n \exp\{-\sum [e_i^2/2\sigma^2(x_i)]\} \quad \text{II-3a}$$

où  $\underline{\sigma} = (\prod_{i=1}^n \sigma(x_i))^{1/n}$ . On en déduit que cette probabilité est régie par l'exposant

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2/2\sigma^2(x_i) \quad \text{II-3b}$$

fonction de la différence  $e_i$  entre la propriété calculée et la propriété de référence.

Pour construire donc le modèle du système réel utilisant les données expérimentales, il faudrait créer un ensemble statistique d'atomes dont les configurations correspondent à la probabilité

$$P(\chi^2) \propto \exp(-\chi^2/2) \quad \text{II-3c}$$

où l'exposant  $\chi^2/2$  joue le même rôle que  $U/k_B T$  dans la méthode MMC. C'est ce paramètre qu'il faut minimiser pour faire converger la fonction calculée vers la fonction expérimentale

## II- Application de RMC

### II-A Les donnée expérimentale

Soit une donnée expérimentale qui correspond à une fonction de distribution radiale  $g^e(r)$ . On peut choisir des valeurs expérimentales représentées par le facteur de structure ou sa transformée de Fourier inverse  $g^e(r_i)$ . Les itérations basées sur  $g^e(r_i)$  sont comme suit :

1°/ on dispose d'un ensemble d'atomes dans la cellule de simulation. On calcule la fonction  $g_o^e(r_i)$  correspondant à une configuration initiale. La valeur du paramètre  $\chi^2$  de la première itération s'écrit :

$$\chi_0^2 = \sum_i (g_0^c(r_i) - g^e(r_i))^2 / \sigma^2(r_i)$$

où  $i=1, n$ ,  $n$  étant le nombre de points,  $g_0^c(r_i)$  est la fonction calculée,  $g^e(r_i)$  la fonction expérimentale et  $\sigma$  la déviation standard de la courbe expérimentale

2°/ on déplace un atome d'une manière aléatoire

- il faut calculer les nouvelles fonctions  $g_n^c(r)$  et le carré du paramètre

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^n (g_n^c(r_i) - g^e(r_i))^2 / \sigma^2(r_i)$$

3°/ on compare  $\chi_0^2$  et  $\chi_n^2$  :

- si  $\chi_n^2 < \chi_0^2$ , le mouvement est accepté

- si  $\chi_n^2 > \chi_0^2$ , le mouvement est accepté si la probabilité  $\exp(-(\chi_n^2 - \chi_0^2)/2)$  est supérieure à un nombre aléatoire  $x$  ( $0 < x < 1$ ) et autrement rejeté.

4°/ on répète à partir de 2° jusqu'à la convergence ( $\chi^2$  atteignant sa valeur minimale)

On peut aussi construire un modèle du système tridimensionnel à partir du facteur de structure expérimental et en déduire au cours des itérations la fonction calculée  $g^c(r)$  par la transformée de Fourier inverse

Le contenu précédent se rapporte à une simple donnée expérimentale. Cependant le système étudié peut être un composé. On peut disposer de plusieurs données expérimentales  $j$  ( $j=1, k$ ).  $\chi^2$  est obtenu en faisant la somme de tous les paramètres tels que

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n (F_j^c(x_i) - F_j^e(x_i))^2 / \sigma_j^2(x_i) \quad \text{II-4}$$

où  $F_j(x_i)$  sont des fonctions de structure partielles qui correspondent cette fois au type de données  $j$  obtenues avec des techniques expérimentales similaires ou différentes. Si on considère les résultats de diffraction neutronique sur un système contenant  $n$  espèces différentes,  $F_j(x_i)$  s'écrit :

$$F_j(x_i) = \sum'_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta F_{\alpha\beta}(x_i) \quad \text{II-5}$$

où  $c_\alpha$ ,  $b_\alpha$  sont respectivement la fraction atomique et la longueur de diffusion cohérente de l'espèce  $\alpha$ .  $F_{\alpha\beta}(x_i)$  est la fonction de corrélations de paire entre les espèces  $\alpha$  et  $\beta$ .  $\sum'_{\alpha\beta}$  est une somme partielle portant sur certains

indices  $\alpha$  et  $\beta$ .  $F_j(x_i)$  est donc une fonction partielle qui peut correspondre à un type particulier de corrélation simple ou composé. Supposons que l'on dispose d'un ensemble de  $k$  telles fonctions. Pour générer alors, dans une simulation RMC, les configurations correspondantes, on minimise simultanément les  $\chi_j^2$  en suivant les quatre étapes de la section II-A

## II-B Contraintes géométriques correspondant à des critères physiques

Le système étudié peut avoir un composant moléculaire pour lequel on doit tenir compte de la forme des molécules. Il faut donc introduire dans la simulation les contraintes spécifiques aux molécules<sup>(6)</sup>. Les molécules peuvent être considérées rigides ou flexibles.

- molécules rigides: la molécule est représentée, par exemple, par la position de son centre de gravité ( $\underline{R}_{G,i}$ ), par le ou les angles entre ses liaisons atomiques et l'orientation du moment dipolaire ( $\underline{\omega}_i$ ). On peut effectuer des mouvements aléatoires de  $\underline{R}_{G,i}$  ou de  $\underline{\omega}_i$  pour générer des configurations RMC. Un exemple de ce type de système est l'eau. On introduit d'une manière explicite tous les paramètres définissant la géométrie de la molécule d'eau en particulier la distance de liaison O-H et l'angle H-O-H. Ce procédé n'est pas retenu dans le présent travail.

- molécules flexibles : dans ce cas on tolère des variations de positions relatives des atomes composant la molécule. Le mouvement de ces derniers est limité à un domaine fixé à l'avance à l'aide des contraintes spécifiques. Ces contraintes correspondent à un nombre de coordinences  $n_{\alpha\beta}$  défini comme le nombre d'atomes voisins du type  $\beta$  à une distance donnée d'un atome  $\alpha$  au centre.

Un autre type de contraintes sont les distances d'approche minimum. Les atomes ne sont présents qu'à une distance relative égale ou supérieure à la distance au contact. Ceci définit un volume exclu tenant compte de la taille des atomes. Les valeurs de ces distances peuvent parfois être obtenues directement de données expérimentales.

## II-C Intérêt et limitation de la méthode

Telle qu'elle est définie la méthode RMC a une souplesse offrant des avantages à son utilisation. Le fait qu'elle n'a pas besoin d'un modèle de potentiel d'interactions présente une souplesse par rapport à celles citées précédemment. En plus des renseignements apportés par l'expérience, elle propose un modèle microscopique tridimensionnel du système qui peut fournir des détails sur la structure de celui-ci. Elle s'appuie sur des résultats expérimentaux auxquelles on peut aussi joindre d'autres paramètres se rapportant à des critères physiques susceptibles d'optimiser la simulation. Ces

paramètres introduits sous forme de contraintes permettent d'éviter de générer des configurations non physiques. Ils améliorent la vitesse de convergence, donnent des configurations convergées plus réalistes.

Les configurations que l'on peut collecter après la convergence peuvent être utilisées pour le calcul de toutes les fonctions de corrélations de paire. Les méthodes expérimentales sont limitées et comme par exemple dans le cas de la diffusion de neutrons, elle nécessitent l'utilisation d'isotopes des espèces atomiques étudiées. Ces fonctions permettent de décrire les corrélations interatomiques du système. Si ce dernier contient un ou plusieurs composés moléculaires les corrélations interatomiques ne sont pas suffisantes, les propriétés peuvent dépendre des orientations mutuelles des molécules. La détermination des fonctions de corrélations angulaires est donc nécessaire pour compléter la description du système. Ce calcul est possible par la méthode RMC moyennant sur un nombre suffisant de configurations convergentes.

La méthode RMC produit simplement des configurations compatibles avec les données expérimentales, la structure tridimensionnelle convergente peut ne pas être unique<sup>(5)</sup>. Certes RMC est une méthode pouvant fonctionner sans qu'un modèle d'interaction ne soit élaboré. Le caractère de fournir une structure très désordonnée correspondant à une entropie maximale<sup>(1)</sup> peut faire apparaître des artefacts mathématiques figurant parmi les résultats obtenus<sup>(4)</sup>. C'est pour cela que des contraintes spécifiques sont imposées afin d'éliminer au maximum les configurations non physiques du système.

## Références :

- (1) R.L. McGreevy, M.A. Howe, J.D. Wicks, RMCA Version 3, Oct.1993
- (2) R.L. McGreevy, M.A. Howe, D.A.Keen, K.N. Klausen, Series 107 Neutron Scattering Data Analysis 1990
- (3) R.L. McGreevy, M.A. Howe, Annu. Rev. Mater. Sci. 1992. 22:217-42
- (4) M.Kotbi, H.Xu, Molecular Physics, 1998, Vol. 98, No 2, 373-384
- (5) R.L. McGreevy, M.A. Howe, Phys. Chem. Liq., 1991, Vol. 24 P. 1-12
- (6) H.Xu, M.Kotbi, Phys. Chem. Letters, 248 (1996) 89-94
- (7) R.L. McGreevy, L. Pusztai, 1998, Mol. Simulation, 1, 359.

**- Chapitre III -**

**Une Etude en RMC de l'Eau Pure à la température ambiante**

L'eau est le liquide le plus abondant à la surface de la terre. Sa composition est l'une des plus simples parmi les liquides moléculaires : un atome d'oxygène associé à deux atomes d'hydrogène. Si elle est très familière et indispensable à la vie, il n'existe pas encore de modèle général pour expliquer toutes ses propriétés. Une description rigoureuse peut résulter d'un calcul en mécanique quantique, mais ceci est assez lourd et prend beaucoup de temps. En simulation numérique, on arrive par des modèles théoriques approchés à rendre compte qualitativement de certaines de ses propriétés <sup>(1)</sup>. La qualité des résultats que l'on peut obtenir par les méthodes de Monte Carlo ou de Dynamique Moléculaire est tributaire du modèle de potentiel d'interaction utilisé. Les modèles couramment appliqués à l'eau sont les modèles rigides et les modèles flexibles. Parmi les premiers on peut citer celui du type SPC (Simple Point Charge) où la molécule d'eau est représentée par un ensemble de paramètres fixes. Parmi ceux ci, on peut citer l'angle H-O-H, la longueur de la liaison O-H et la charge associée à chaque entité atomique. Dans ce cas les mouvements internes de la molécule sont négligés. Parmi les autres, il existe celui de force centrale (FC). Une version développée de ce modèle est appelé modèle de BJH (Bopp-Jancso-Heinzinger) <sup>(2,3)</sup>. Là, on tient compte de tous les types d'interactions tant intra-atomiques qu'interatomiques. Des contraintes spécifiques à la molécule sont introduites pour distinguer entre les espèces atomiques d'une même molécule ou de molécules différentes.

Nous proposons dans ce chapitre d'appliquer la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC). Par une modélisation structurale nous allons examiner l'eau à l'état pur pour observer plus tard son rôle de solvant dans l'étude du système LiCl, 6H<sub>2</sub>O. L'étude sera basée sur des données expérimentales représentées par les fonctions de corrélations de paire. Les configurations générées par RMC sont ensuite utilisées pour étudier les corrélations angulaires entre les molécules. Pour cela un certain nombre de coefficients dans le développement de la fonction de corrélation de paire moléculaire en harmoniques sphériques généralisées sont calculés par RMC <sup>(4)</sup>. Ces résultats seront comparés avec des données numériques sur l'eau pure obtenus par A.K. Soper <sup>(5)</sup> en vue de tester la validité des configurations microscopiques engendrées par la méthode RMC.

# I- Système microscopique représentatif à l'application de RMC

## 1°- Définition des paramètres

Pour le calcul des propriétés structurales le système microscopique représentant le système réel doit être défini. Pour cela les paramètres et les données expérimentales nécessaires à l'exécution de la simulation sont présentés. Deux groupes distincts de paramètres sont utilisés. Les uns, fixes, sont la densité atomique  $\rho(\text{at}/\text{Å}^3)$  et la température  $T$  de l'expérience qui est implicitement incluse dans les courbes expérimentales, les autres sont les paramètres de contrôles suivants:

- le déplacement maximum des atomes  $\delta_i(\text{Å})$  de l'ordre de  $0.05\text{Å}$ ,  $i$  désignant l'atome d'oxygène ou d'hydrogène.
- les distances d'approche minimum  $\sigma_{ij}$  entre deux atomes sont initialement choisies avec des valeurs supérieures à la distance de coupure  $r_c$  observées dans les fonctions de distribution de paire
- les conditions aux limites périodiques sont établies en définissant la cellule élémentaire de simulation. Celle-ci contenant les  $N$  atomes du système est un cube de longueur calculée égale à  $L = (N/\rho)^{1/3}$  (Tab.III-1). Dans la simulation cette longueur est normée de manière que les coordonnées  $(x, y, z)$  d'un atome de la cellule par rapport à un repère fixé au centre soient comprises entre  $-1$  et  $+1$ .
- la configuration initiale du système est choisie telle que les dipôles des molécules d'eau sont désordonnés et les atomes d'oxygène forment un réseau cubique à face centrée (fcc). Les atomes d'hydrogène sont placés à leurs positions correspondant à une molécule d'eau de façon à avoir  $d_{\text{OH}}$  égale à  $0.97\text{Å}$  et l'angle (H-O-H) égale à  $104^\circ$ .

**Tableau III-1** (a)  $N_i$  nombre d'atomes d'espèce  $i$  ( $i = O, H$ ),  $N$  nombre d'atome totale,  $\rho$  densité atomique de  $H_2O$ ,  $L$  longueur de la cellule de simulation et  $T$  la température. (b)  $\sigma_{ij}$  distance d'approche minimum entre les atomes  $i, j$  ( $i, j = O, H$ )

(a)

$N_O$	$N_H$	$N$	$\rho(\text{at}/\text{\AA}^3)$	$L(\text{\AA})$	$T(^{\circ}\text{K})$
1372	2744	4116	0.09999	34.528	300

(b)

$\sigma_{ij}(\text{\AA})$	$\sigma_{OO}$	$\sigma_{OH}$	$\sigma_{HH}$
	1.90	0.55	1.15

## 2°- Contraintes de la molécule d'eau :

Parmi les modèles développés de la molécule d'eau c'est le modèle flexible qui est choisi, cela permet de tenir compte des mouvements internes de la molécule d'eau et de prévoir d'éventuel changement dans sa géométrie<sup>(2)</sup>. Ceci peut se produire pour une variation donnée de la température, tel le cas d'un système aqueux subissant ainsi une variation dans son état thermodynamique. C'est l'objet de notre étude au prochain chapitre. Aussi, afin d'éviter la dissociation de la molécule d'eau et de maintenir sa conformation stable au cours de la simulation, ses atomes sont maintenus par des liaisons non rigides correspondant aux contraintes géométriques de coordination suivantes:

1°) Chaque atome d'oxygène  $O$  ne peut avoir que deux atomes d'hydrogène  $H$  voisins entre  $0\text{\AA}$  et  $1.15\text{\AA}$

2°) un atome  $H$  a un atome  $H$  entre  $1.25\text{\AA}$  et  $1.70\text{\AA}$

3°) un atome  $O$  n'a aucun atome  $H$  entre  $1.2\text{\AA}$  et  $1.35\text{\AA}$

Ces contraintes mettent en évidence deux domaines distincts. L'un intramoléculaire est indiqué par les deux premières tandis que l'autre intermoléculaire est spécifié par la dernière condition. Les contraintes sont introduites chacune d'elles avec des poids différents et dépendent du domaine et de l'espèce atomique considérée. La contrainte se rapportant à l'atome d'oxygène étant la plus sévère, elle est affectée d'un poids relativement plus élevé.

## II- Déroulement de la simulation :

### II-1 Evolution et contrôle du processus de convergence

Nous adaptons à notre travail le code RMCA fourni par R.L. McGreevy<sup>(10)</sup>. Nous lançons d'abord ce programme, sans les données expérimentales, à partir de la configuration initiale avec les distances d'approche minimum et les contraintes de la molécule d'eau jusqu'à bien désordonner le système. Nous introduisons ensuite les données expérimentales<sup>(7)</sup> représentées par trois fonctions de corrélations radiales  $g_{\text{expOO}}$ ,  $g_{\text{expOH}}$ ,  $g_{\text{expHH}}$  obtenues par diffusion neutronique. L'évolution de la simulation est observée aux étapes fixées par un temps de sauvegarde des fichiers de sortie du programme<sup>(4)</sup>. On doit pour cela examiner les paramètres suivants :

- $\chi_i^2$  qui expriment la différence entre les valeurs des corrélations radiales calculées et celles de l'expérience (chap.II). L'indice  $i$  désigne l'une des paires d'atomes OO, OH et HH. Les paramètres  $\chi_i^2$  décroissent jusqu'à atteindre une valeur minimale autour de laquelle ils fluctuent montrant la convergence des résultats RMC générés par le système modèle par rapport aux résultats expérimentaux.

- le taux d'acceptation  $\tau_{\text{ac}}$ , rapport du nombre de mouvements des atomes acceptés à celui des mouvements générés, est calculé. Sa valeur permet de trouver le cas échéant le changement à introduire par rapport à un paramètre donné. Le déplacement maximum des atomes  $\delta_i$  est en particulier le plus fréquemment modifié pour ajuster la progression de la simulation.

La convergence est observée après 600N mouvements acceptés, fait une durée de 50 h à la station Sun Sparc 5 (DPM UCB Lyon1), et avec un taux d'acceptation de 25%. La simulation est poursuivie afin de collectionner des statistiques de 50 configurations convergentes séparées par 5N mouvements acceptés ce qui permet de calculer les propriétés structurales de l'eau pure à la température ambiante et d'étudier les corrélations de paire moléculaire.

### II-2 Analyses et exploitation des résultats

#### a- Corrélations radiales

Tout d'abord une première observation des courbes calculées et expérimentales représentant les fonctions de corrélations de paire montre que les résultats sont concordants d'où nous pouvons conclure que la convergence est bonne (Fig III-1). Toutefois nous avons remarqué que le premier pic intramoléculaire de la fonction de paire calculées  $g_{\text{OH}}(r)$  est légèrement plus intense que celui de l'expérience. Nous suggérons tout d'abord que ce résultat est

dû aux contraintes introduites pour la molécule d'eau montrant la stabilité de celle-ci. Il est plus large à la base que celui de la courbe expérimentale à 0.7Å. Ceci est lié sans doute à la valeur fixée de la distance de coupure correspondante fixée  $\sigma_{OH}$ . En calculant le nombre de coordinence expérimental en ce domaine nous avons trouvé une valeur inférieure à deux. Ceci atteste une certaine incertitude affectant les résultats de calcul numérique <sup>(7)</sup> aux faibles valeurs de la distance  $r$ . Nous pouvons noter que la courbe calculée  $g_{OO}$  comporte un pré-pic assez bas à une distance de 2.3Å sans doute dû aux incertitudes sur les courbes expérimentales dans cette région. Pour cette raison, nous nous sommes proposée d'apporter une correction à ces courbes calculées dans cette région de là distance  $r$ . Nous remplaçons les valeurs correspondant au domaine intramoléculaire par d'autres valeurs calculées avec un modèle que nous présenterons plus tard dans cette section. Il est plus large à la base que celui de la courbe expérimentale à 0.7Å. Ceci est lié sans doute à la valeur fixée de la distance de coupure correspondante fixée  $\sigma_{OH}$ .

A partir de  $g_{ij}^{RMC}(r)$ , des valeurs caractéristiques de paramètres structurales sont déduites (Tab.III-2) telles les distances de corrélations radiales correspondant à un maximum de  $g_{ij}^{RMC}(r)$  et le nombre de coordinence  $n_{ij}$  défini comme le nombre  $j$  d'atomes voisins d'un atome central  $i$  et calculé à l'aide de la relation :

$$n_{ij}(r) = 4\pi \rho_j \int_{r_0}^{r_c} g_{ij}(r') r'^2 dr' \quad \text{III-1}$$

où  $\rho_j$  est la densité d'atomes d'espèce  $j$ .  $n_{ij}(r)$  est calculé entre deux valeurs de  $r$  respectivement  $r_0$  et  $r_c$  ( $r_0 < r_c$ ) de part et d'autre de la distance de coordination considérée.

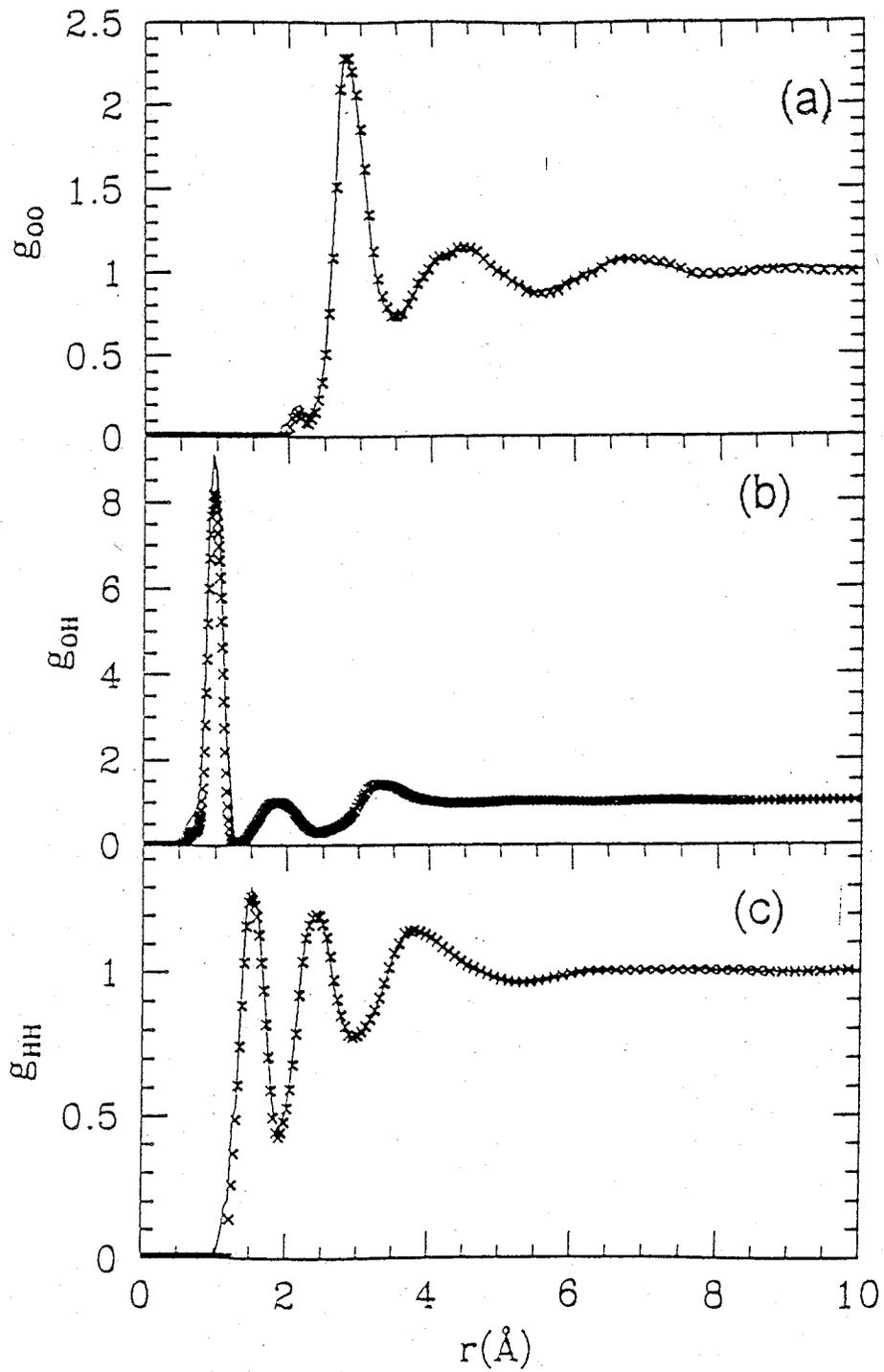
Tableau III-2  $r$  distances de corrélations intramoléculaires,  $r_{1,2}$  étant la première/deuxième distance de corrélation et  $n_{ij}(r)$  nombre de coordinence ( $i, j = O, H$ ). Les valeurs entre parenthèses sont les limites d'intégration de part et d'autre respectivement de  $r, r_1, r_2$ .

Corrélations $i, j$	distances (Å)			$n_{ij}(r)$	
	$r$	$r_1$	$r_2$		
O-O		2.80	4.35	4.70(0; 3.45)	16.76 (3.45; 5.45)
O-H	0.95	1.85	3.25	2.0(0;1.30)	2.02 (1.25;2.40)
H-H	1.45	2.40	3.8	1.16(0;1.80)	5.10 (1.8; 2.9)

Au tableau III-2, seules sont représentées les valeurs calculées étant donné que la concordance avec l'expérience est pratiquement totale. Il est indiqué les distances intramoléculaires  $r$  et celles des premières et deuxièmes coordination respectivement  $r_1$  et  $r_2$ . Le nombre de coordination  $n_{ij}(r)$  est calculé entre les positions de deux minimum consécutifs de la fonction de distribution radiale  $g_{ij}(r)$ . Nous pouvons signaler que dans la région de faibles  $r$  les valeurs correspondent aux résultats RMC. Ceux de l'expérience sont omises, pour les raisons évoquées dans la section précédente, car ils sont entachés d'incertitudes causées par les erreurs de troncature au cours du calcul numérique donnant les fonctions radiales utilisées. La détermination de ces fonctions doit passer par la transformée de Fourier inverse au domaine de vecteur d'onde inférieur  $k$  jusqu'à une valeur limite  $k_M$ . Au delà de cette valeur le calcul numérique est entaché d'erreur de troncature.

Les travaux de P. Jedlovszky et col. <sup>(8)</sup> ont montré qu'il est possible d'estimer l'incertitude sur les résultats obtenus par la méthode RMC 'réelle' que nous appliquons en comparaison avec celle obtenue à partir de configurations engendrées par d'autres simulations telles que la dynamique moléculaire (DM). On arrive à observer que le système engendré par RMC réel est moins structuré que celui correspondant à MD pour deux cas de potentiel d'interaction utilisé. Aucune erreur statistique ou numérique significative n'est observée dans ce dernier cas contrairement aux résultats obtenus avec RMC réel. Ceci est cohérent avec le fait que cette dernière méthode s'appuie sur les données expérimentales pour simuler le système représentatif. Il est montré aussi l'existence d'incertitudes expérimentales dans le domaine de faibles  $r$

Fig.III-1  
Eau Pure à 300°K



Fonctions de distribution de paire radiales (a,b,c):

RMC —  
EXP : XXX

## b- Corrélations angulaires

Etant donné la constitution naturelle de l'eau, il est utile d'envisager l'étude de corrélations pouvant dépendre des orientations mutuelles des molécules. Pour cela nous devons continuer à collectionner les configurations convergées pour procéder au calcul des coefficients de corrélations angulaires par la méthode RMC. Pour illustrer ceci nous choisissons les quatre premiers de ces coefficients (Eq.I-37) dans le développement de la fonction de paire moléculaire en harmoniques sphériques généralisées. Ils sont donnés par les moyennes d'ensemble statistique de fonctions angulaires suivantes :

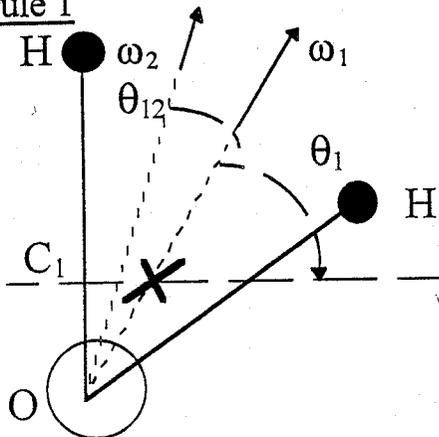
$$\begin{aligned}
 g(000;00,r) &= g_{cc}(r) = (1/\rho N_e) \langle \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}) \rangle \\
 g(101;00,r) &= 3g_{cc}(r) \langle \cos \theta_1 \rangle_{S_r} \\
 g(110;00,r) &= -3\sqrt{3} g_{cc}(r) \langle \cos \theta_{12} \rangle_{S_r} \\
 g(202;20,r) &= \frac{5}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} g_{cc}(r) \langle \sin^2 \theta_1 \cos 2\chi_1 \rangle_{S_r}
 \end{aligned}
 \tag{III-2}$$

Où  $N_e$  est le nombre de molécules d'eau,  $S_r$  indique la sphère de rayon  $r$  et d'épaisseur  $\delta r = 0,05 \text{ \AA}$  et  $g_{cc}(r)$  est la fonction de distribution entre deux centres de masse des molécules d'eau distants de  $r$ . L'angle  $\theta_1$  est l'angle du dipôle de la molécule d'eau par rapport au vecteur intermoléculaire (Fig.III-2.a);  $\theta_{12} = \arccos(\underline{\omega}_1 \cdot \underline{\omega}_2 / \omega_1 \omega_2)$  est l'angle entre deux dipôles de molécules d'eau de direction représentée par les vecteurs d'orientations  $\underline{\omega}_1$  et  $\underline{\omega}_2$ ;  $\chi_1$  est le troisième angle d'Euler d'une molécule individuelle entre le plan de cette dernière et celui formé par la direction  $\underline{\omega}$  du dipôle et le vecteur joignant les centres de masse de deux molécules distantes de  $r$ .

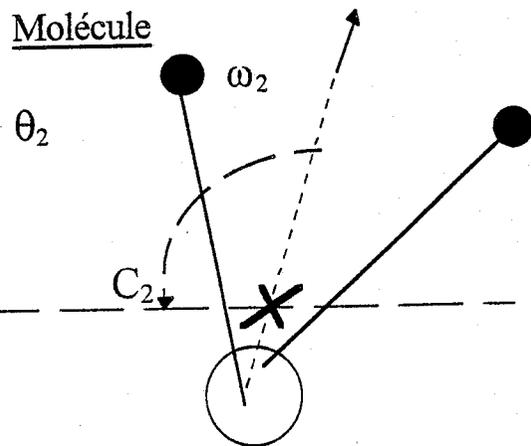
La première fonction dans les équations ci-dessus est la plus simple décrivant les corrélations entre les molécules d'eau. Elle est de signe positif et figure dans l'expression des trois autres coefficients. Elle est modulée par des moyennes d'ensemble statistique de fonctions angulaires. Dans la deuxième, il s'agit d'une moyenne des orientations exprimées par l'angle  $\theta_1$  de molécules distantes de  $r$  d'une molécule centrale H<sub>2</sub>O (Fig.III-2.b). La troisième fonction exprime la moyenne de l'angle d'orientation mutuelle  $\theta_{12}$  entre deux molécules H<sub>2</sub>O distantes de  $r$  (Fig.III-2a). La dernière fonction représente la moyenne du produit  $\cos 2\chi_1 \sin^2 \theta_1$ .  $\sin^2 \theta_1$  étant toujours positif, elle représente essentiellement la moyenne de l'orientation du plan des molécules distantes de  $r$  par rapport au plan de référence formé par  $\underline{r}$  et  $\underline{\omega}_1$ .

Fig.III-2

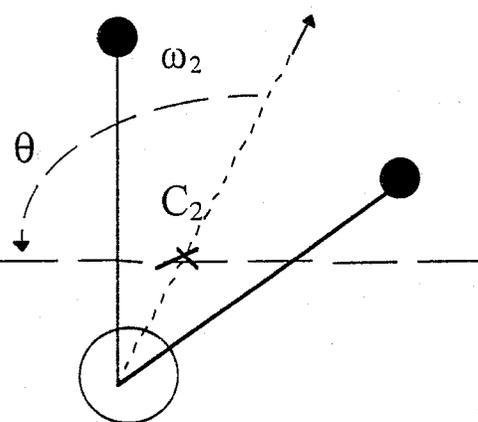
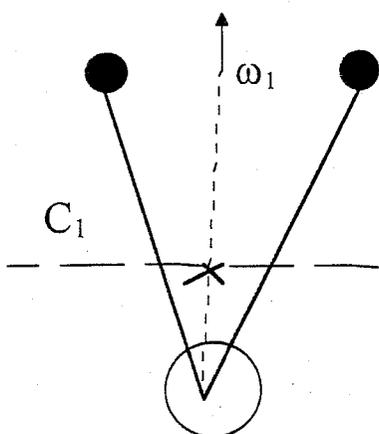
Molécule 1



Molécule



- a -



- b -

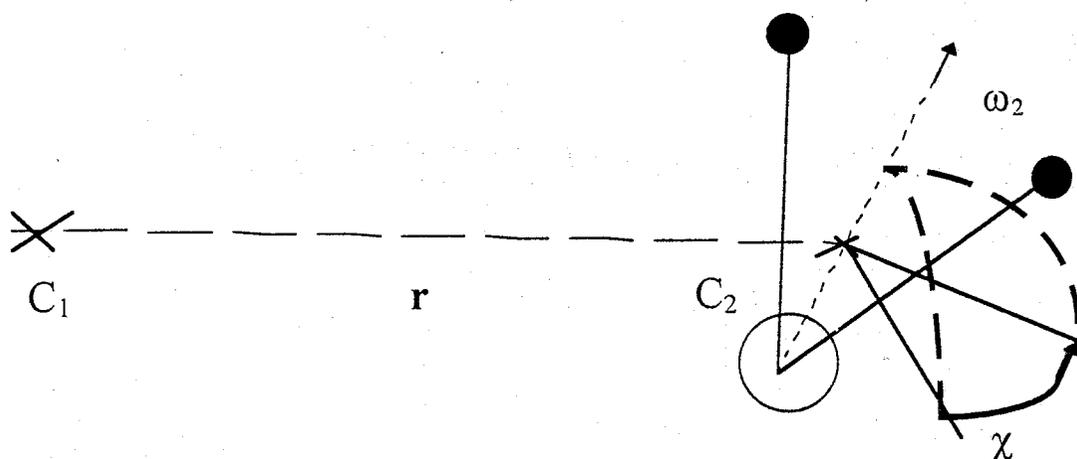


Schéma représentatif des angles d'orientation de la molécule H<sub>2</sub>O: (a)  $\theta_{1,2}$  angle entre  $\omega_1$  et  $\omega_2$  (b)  $\theta_1$  angle entre le dipôle  $\omega$  et le vecteur intermoléculaire  $r$  (c)  $\chi$  angle par rapport à l'axe de vecteur directeur  $\omega_2$

La simulation est poursuivie (§II-2.a) en vue de continuer à collectionner un nombre suffisant de configurations pour le calcul des fonctions de corrélations angulaires (Eq.III-2). Dans une première étape, avant l'application du modèle évoqué dans la section précédente, les premiers résultats obtenus par RMC sont comparés aux données numériques de A.K. Soper <sup>(5)</sup>. Tout d'abord, nous observons que les courbes représentatives (Fig.III-3) des quatre coefficients angulaires sont globalement en phase avec celles de A.K. Soper. Ceci permet de confirmer les résultats obtenus précédemment sur les corrélations radiales où nous avons observé la compatibilité de la méthode RMC avec l'expérience, la validité des configurations microscopiques engendrées. Par ailleurs la fonction de corrélation centre-centre  $g_{cc}(r)$  représentée par le premier coefficient angulaire possède un pic principal moins intense évoquant que notre modèle moléculaire est plus flexible que la réalité et moins structurée que  $g_{OO}(r)$ . Une remarque identique est faite pour notre fonction  $g(101;00,r)$  comparée à celle de A.K. Soper. A 3Å elle a un minimum plus profond et un pic plus intense à 4Å. Elle est plus structurée que celle de A.Soper qui comporte beaucoup de bruit à partir d'une distance de 3.5Å. La fonction  $g(110;00,r)$  présente aussi un minimum plus profond à 2.75Å reproduisant plus distinctement le minimum correspondant à la liaison d'hydrogène. A partir de 3.5Å la courbe RMC perd sa structure et n'est plus en phase avec la courbe numérique qui décroît lentement vers zéro. La fonction  $g(202;20,r)$  RMC semble bien en phase et concordante avec celle de Soper jusqu'à 4.5Å. Nous remarquons dans ce cas aussi que le pic principal est moins intense pour les mêmes raisons que pour  $g_{cc}(r)$ . Nous pouvons dire comme tout traitement théorique, les résultats de Soper sont difficiles à obtenir sans se limiter à un nombre fini de termes dans le développement numérique et par suite sans être entachés d'erreurs de troncature. C'est pour cela que nous ne pouvons pas faire une comparaison totale entre ces deux types de résultats : celles de Soper et celles de RMC

La méthode RMC <sup>(6)</sup> s'appuie essentiellement sur des données expérimentales nécessairement entachées d'incertitudes dont l'importance varie suivant le domaine de mesure. Pour cette raison, nous ne pouvons pas avoir la même précision pour les fonctions  $g(r)$  expérimentales pour toutes les valeurs de  $r$ . Ceci pourrait être justifié en partie par l'observation faite précédemment sur les fonctions de distributions radiales  $g_{ij}(r)$ , en particulier les anomalies que comportent  $g_{OO}(r)$  et  $g_{OH}(r)$  expérimentales. Ces anomalies, même légère, peuvent influencer sensiblement les analyses, surtout pour de faibles valeurs de  $r$ (Å), en particulier dans le domaine intramoléculaire. Nous avons pour  $g_{OH}(r)$  un premier pic plus fort que la valeur expérimentale <sup>(5)</sup>. Les contraintes imposées à notre

Le système exige exactement deux atomes autour de chaque atome d'oxygène de la molécule d'eau tandis que le calcul utilisant les résultats expérimentaux donne un nombre inférieur à deux ce qui est physiquement incorrect. Ceci montre la difficulté d'obtenir des fonctions de corrélations de paire précises pour de faibles distances  $r$ . C'est la raison pour laquelle nous nous proposons de traiter autrement le domaine intramoléculaire par un *modèle modifié*.

### c- simulation RMC modifiée

Pour remédier à la difficulté d'avoir des résultats expérimentaux plus précis dans le domaine de petites valeurs de  $r$ , nous introduisons une simulation modifiée en considérant moins flexibles les molécules H<sub>2</sub>O du système par un choix de paramètres. Ceci consiste à remplacer les valeurs de faibles  $r$  des données expérimentales par d'autres valeurs calculées à l'aide d'un modèle que nous allons présenter. Ce modèle plus réaliste des molécules H<sub>2</sub>O est proposé considérant  $g_{OH}$  et  $g_{HH}$  gaussiennes autour de leurs pics dans ce domaine de  $r$  et en faisant appel à un potentiel harmonique de force moyenne dont l'expression s'écrit :

$$w_{ij} = -k_B T \log[g_{ij}(r)] \quad \text{III-3}$$

où  $i, j$  représentent l'une des paires atomiques OH, HH. La largeur des courbes est déterminée par les constantes de forces fournies par une simulation de Dynamique Moléculaire <sup>(9)</sup>. Ces constantes sont respectivement de 9.33 mdyne/Å pour la liaison O-H et de 2.28 mdyne/Å pour la distance H-H. Il en résulte donc à la température ambiante des largeurs de pics respectivement de 0.02 Å pour  $g_{OH}(r)$  et 0.04 Å pour  $g_{HH}(r)$ . Ce qui est cohérent avec l'étude MD citée dans la référence (3). Les nouvelles fonctions de distributions radiales 'expérimentales' sont donc introduites avec une partie intramoléculaire gaussienne calculée avec le modèle proposé (Fig.III-4) et une partie expérimentale intermoléculaire déjà utilisée. Ainsi avec une autre exécution du programme RMC nous obtenons les nouvelles courbes de coefficients de corrélations angulaires. Les courbes obtenues sont celles représentées sur la figure III-3, nous observons alors une amélioration de tendance montrant une meilleure concordance cette fois avec les données de A.K. Soper. Aussi au premier coefficient, le premier pic à 2,8 Å (Fig.III-3a) devient cette fois plus élevé que dans le premier cas. Il y a une amélioration assez significative en comparaison avec la courbe des résultats numériques. La même remarque est faite en ce qui concerne le premier minimum du deuxième coefficient à 3,2 Å et celui du troisième à 2,7 Å qui deviennent moins profonds. L'intensité des fonctions de corrélation du premier sommet a aussi légèrement augmenté.

Eau pure : corrélations angulaires

Figure 2-a

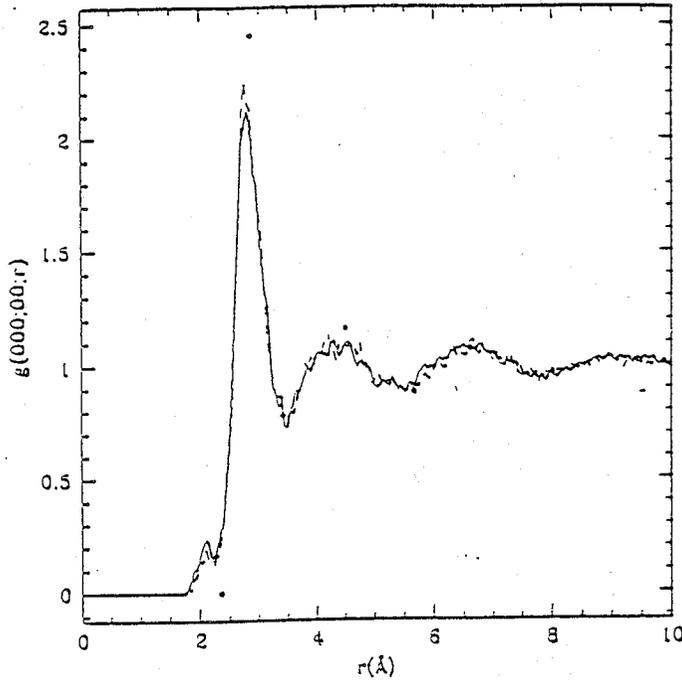


Figure 2-b

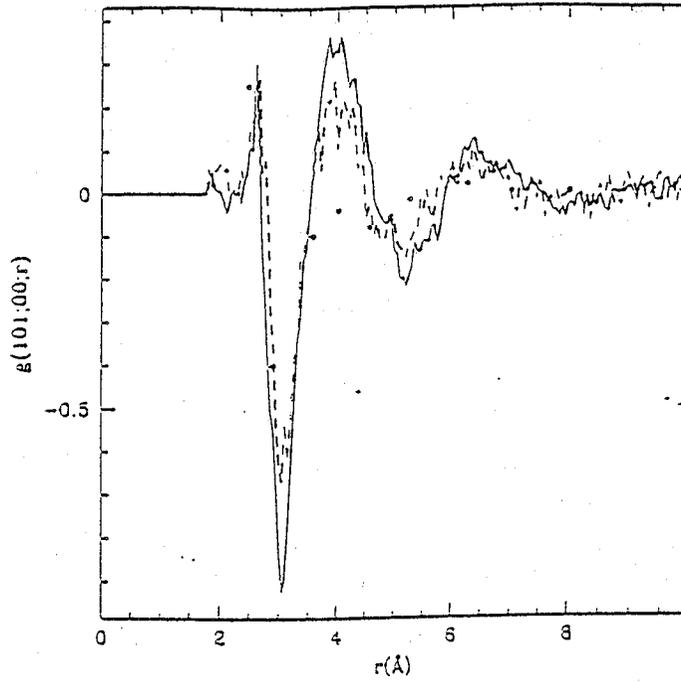


Figure 2-c

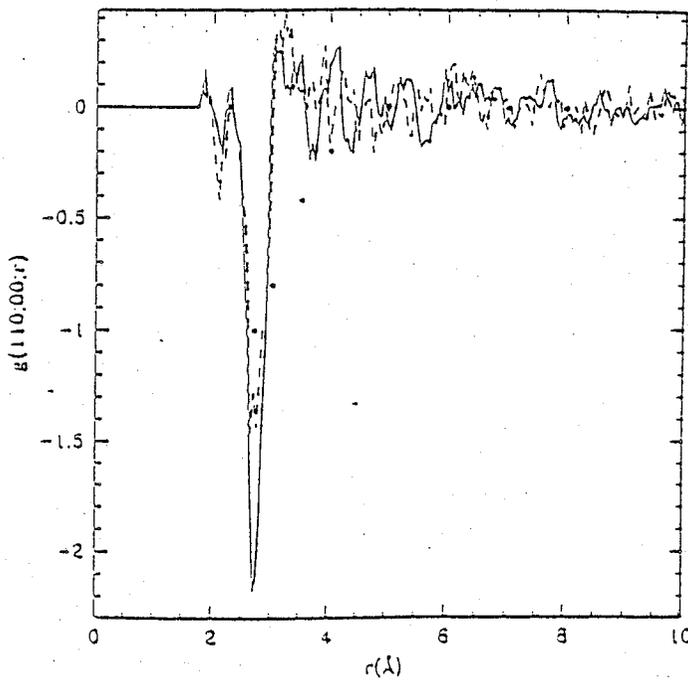
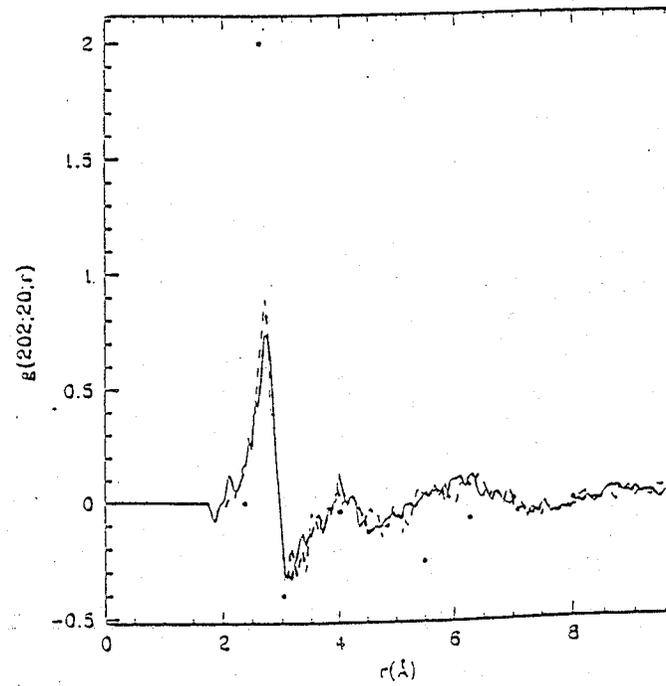


Figure 2-d



Les 4 premiers coefficients angulaires

— RMC

-- RMC + modèle modifié

••• données numériques de A.K.Soper

Par conséquent, les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus par la méthode numérique A.K. Soper <sup>(5)</sup>. Bien que d'une approche empirique ce modèle semble donner des configurations plus réalistes.

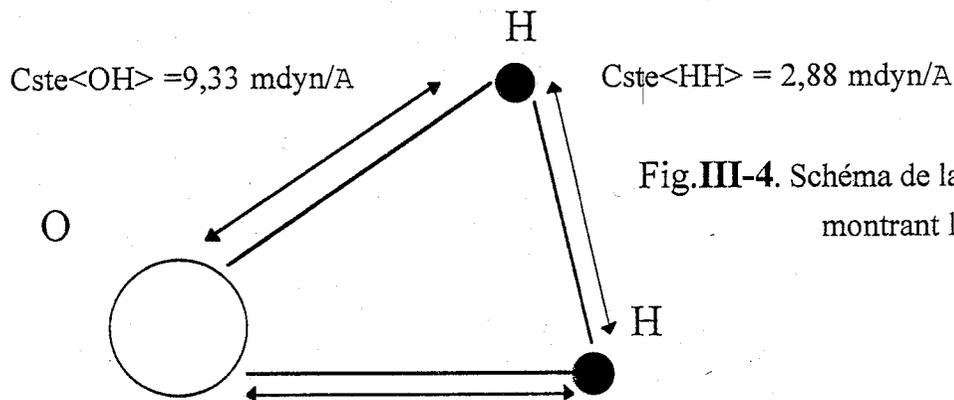


Fig. III-4. Schéma de la molécule d'eau H<sub>2</sub>O montrant les constantes de force.

En conclusion, dans une première étape les propriétés structurales de l'eau pure à la température ambiante sont étudiées en calculant les fonctions de distribution radiale par la méthode RMC s'appuyant sur les données de diffraction de neutrons et utilisant des molécules non rigides avec des contraintes géométriques. A la convergence la concordance entre les corrélations radiales de paires expérimentales et de simulation est quasiment parfaite et l'on vérifie ainsi la compatibilité des configurations RMC avec les données expérimentales. Dans une seconde étape les configurations convergées sont utilisées afin de calculer les premiers coefficients de corrélations angulaires dans le développement de la fonction de corrélations de paires moléculaires en harmoniques sphériques généralisées. Les résultats de calcul sont raisonnablement en accord avec les données numériques de la référence (5) obtenues par A.K. Soper à partir d'un traitement mathématique des fonctions de paires radiales  $g_{ij}(r)$  expérimentales.

Afin de tenter de corriger les incertitudes affectant les données expérimentales à  $r$  petits issues de diffraction de neutrons <sup>(7)</sup> nous avons poursuivi la simulation RMC en remplaçant la partie intramoléculaire de  $g_{OH}(r)$  et  $g_{HH}(r)$  par celles calculées à partir d'un modèle de type gaussien pour améliorer l'accord de nos corrélations angulaires par rapport aux résultats de A.K Soper. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle semblent satisfaisantes et par conséquent nous pouvons dire que les configurations engendrées sont plus réalistes. D'une manière générale cette étude nous permet d'avoir un degré de confiance suffisant sur les configurations qu'on peut obtenir par l'application de Monte Carlo Inverse (RMC) ne nécessitant pas un potentiel d'interaction. Les résultats ainsi obtenus sur l'eau pure sont jugés satisfaisants et d'un intérêt non négligeable pour observer la structure des systèmes aqueux. En particulier, l'objet de notre étude au prochain chapitre sera l'électrolyte aqueux LiCl,6H<sub>2</sub>O.

## Références :

- (1) Le Journal du CNRS N° 55/56, Juillet/Août 1994.
- (2) P.Bopp, G. Jancsó, K. Heinzinger, Phys. Chem. Letters, No 2, Vol. 98(1983).
- (3) M.-C. Bellissent-Funel, G.W. Neilson, series C, Mathematical and Physical Sciences Vol.205.
- (4) H.Xu, M.Kotbi, 1996, Phys. Chem. Letters, 248, 89-94.
- (5) A.K. Soper, J. Chem. Phys., 101 (1994) 6888.
- (6) R.L. McGreevy, M.A. Howe, J.D. Wicks, RMCA Version 3, Oct.1993.
- (7) A.K. Soper, J. Chem. Phys., 101, 1994, 6888.
- (8) P.Jedlovszky, I. Bakó, G. Pálinkas, T. Rádnai, A.K. Soper, J. Chem. Phys. 105 (1), 1996.
- (9) K. Toukan , A.Rahman, Phys. Rev. B 31 (1985).
- (10) R.L. McGreevy, M.A. Howe, J.D. Wicks, RMCA Version 3, Oct.1993.

## **- Chapitre IV -**

**Etude de distribution radiale et de corrélations orientationnelles dans une solution  $\text{LiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à l'état liquide et vitreux par la méthode de Monte Carlo Inverse.**

La technique de diffraction de neutrons est performante pour l'étude des solutions aqueuses pour déterminer les corrélations entre molécules d'eau et eau-ion. Parmi les électrolytes, LiCl est un des sels susceptible d'être étudié structurellement presque complètement par suite de l'existence d'isotopes stables de Li et de Cl dont les longueurs de diffusion cohérente sont très différentes. Malheureusement l'isotope du chlore de moins grande abondance  $^{37}\text{Cl}$  est excessivement cher et l'isotope  $^6\text{Li}$  a une importante section d'absorption ce qui diminue fortement la sensibilité du signal diffracté et pose un problème de correction important.

Des données expérimentales sont obtenues en diffusion de neutrons sur des solutions aqueuses <sup>(1,2)</sup> et en particulier sur celles du chlorure de lithium de type LiCl,  $\text{RH}_2\text{O}$  par substitution isotopique H/D. Les méthodes de simulations telles que la dynamique moléculaire et Monte Carlo, comme nous les avons présentées dans les chapitres précédents, examinent généralement des systèmes de concentrations faibles ou moyennes. En plus de la difficulté de se donner un modèle d'interactions réaliste, elles se basent sur un système microscopique dont le nombre de molécules ou d'atomes n'est pas très élevé, de l'ordre de la centaine. Ainsi, si le nombre de particules n'est pas suffisamment élevé et afin d'avoir de bons résultats statistiques, le temps nécessaire à la simulation devient plus long. Une autre conséquence est que la portée des fonctions de distribution est d'autant plus petite que le nombre de particules est faible, car cette portée est égale à  $L/2$  où  $L = (N/\rho)^{1/3}$ . En plus, les simulations classiques n'ont exploré 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. C'est pour ces raisons que nous nous proposons d'étudier l'électrolyte aqueux en lui appliquant la méthode RMC présentant plus de souplesse. Cette méthode peut utiliser des cellules élémentaires de simulation de taille plus grande. Elle se base essentiellement sur les données expérimentales disponibles, dans notre cas représentées par des Fonctions de Corrélations Partielles au nombre de quatre, sans utiliser un modèle de potentiel d'interaction. Chacune de ces fonctions partielles présentent un type de combinaison de fonctions de distribution de paire radiales  $g_{ij}(r)$  où les indices  $i$  et  $j$  désignent l'une des espèces atomiques O, H, Cl, Li constituant la solution, pour une concentration correspondant à  $R=6$ . Elles permettent d'utiliser la méthode RMC. Nous allons examiner l'électrolyte aqueux par une modélisation structurale dans deux états thermodynamiques dont l'un correspond à la température ambiante et l'autre à 120K et qui sont appelés respectivement *état liquide* et *état vitreux*. Pour simplifier, nous parlerons de *liquide* ou de *verre* pour désigner ces états. Dans

la première partie de ce chapitre les configurations convergées sont collectionnées pour étudier les Corrélations de Paire Radiales. Dans la deuxième nous poursuivons la simulation RMC en collectionnant d'autres configurations convergées pour examiner les Corrélations de Paire angulaires pouvant dépendre des orientations entre deux molécules d'eau et le rôle des ions sur ces orientations.

## I- Caractérisation structurale

### 1°- résultats expérimentaux

Nous rappelons que seul le facteur de structure total est mesurable directement par diffusion des neutrons. Avec la technique de substitution isotopique <sup>(1,2)</sup>, on peut obtenir certains facteurs de structure partiels. De là sont déduites les fonctions de distribution partielles par une transformée de Fourier inverse. La fonction de distribution totale s'écrit d'une manière générale:

$$G(r) = \sum_{\alpha, \beta=1}^N a_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r) \quad \text{IV-2}$$

$$G(r) = \sum_l a_l G_l(r) \quad \text{IV-2a}$$

avec  $a_{\alpha\beta} = c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta$ , où  $c_\alpha$  et  $b_\alpha$  sont respectivement la fraction atomique et la longueur de diffusion cohérente de l'espèce  $\alpha$  (Eq.I-46)

La dernière équation se présente sous une forme plus adaptée à la technique de substitution isotopique.  $G_l(k)$  est une somme partielle de fonctions de paires  $g_{ij}(r)$  ( $i, j = O, H, CL, Li$ ) correspondant à un type de corrélations  $l$  de poids indiqué par le coefficient  $a_l$  qui se déduit de IV-2a et IV-2. 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 on obtient les trois partielles  $G_{XX}$ ,  $G_{XH}$ ,  $G_{XH}$  en remplaçant  $b_\alpha$  et  $c_\alpha$  par leurs valeurs. Ainsi l'expression de  $G_{XX}$  correspondant aux corrélations X-X entre les atomes autres que l'hydrogène s'écrit :

$$G_{XX}(r) = 0.6846 g_{OO}(r) + 0.3693 g_{OCl}(r) - 0.0849 g_{OLi}(r) + 0.0495 g_{ClCl}(r) - 0.023 g_{CLiLi}(r) + 0.0026 g_{LiLi}(r)$$

IV-3

En remarquant que les coefficients relatifs aux corrélations Cl-Li et Li-Li sont faibles devant les autres et qu'ils sont négligeables, l'équation IV-3 devient :

$$G_{XX}(r) = 0.6846 g_{OO}(r) + 0.3693 g_{OCl}(r) - 0.0849 g_{OLi}(r) + 0.0495 g_{ClCl}(r)$$

IV-3a

Les fonctions partielles concernant les corrélations X-H entre l'hydrogène et un autre atome différent X (Li, Cl, Li) et H-H entre deux hydrogène sont respectivement exprimées par :

$$G_{XH}(r) = 0.8277 g_{OH}(r) + 0.2236 g_{ClH}(r) - 0.0513 g_{LiH}(r)$$

IV-4

$$G_{HH}(r) = 1. g_{HH}(r)$$

IV-5

Notons que seule la fonction de paire atomique  $g_{HH}(r)$  est obtenue directement par l'expérience. Une autre équation correspondant à toutes les corrélations de paire faisant intervenir l'atome du chlore et un autre atome appelé  $\alpha$  (O, H, Cl, Li) est obtenue <sup>(1)</sup> par une substitution isotopique du chlore  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  sur un échantillon deutéré de LiCl, 6D2O aux deux états thermodynamiques étudiés. L'expression correspondante s'écrit :

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

IV-6

comme la corrélation de paire  $g_{ClD}(r)$  est égale à  $g_{ClH}(r)$ , il vient :

$$G_{Cl\alpha} = 0.280 g_{ClO}(r) + 0.642 g_{ClH}(r) + 0.104 g_{ClCl}(r) - 0.0194 g_{ClLi}(r)$$

IV-6a

En ne gardant que les termes de contributions importante relatifs aux fonctions  $g_{ClO}(r)$ ,  $g_{ClH}(r)$  et  $g_{ClCl}(r)$ , l'équation précédent devient :

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

IV-6b

négligeant les corrélations du lithium. Après n'avoir tenu compte que des corrélations les plus significatives le nombre de fonctions inconnues dans les équations IV-3 à IV-6 diminue. Il se réduit aux cinq fonctions  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$ ,  $g_{ClO}(r)$ ,  $g_{ClH}(r)$ ,  $g_{ClCl}(r)$ . Ces équations sont insuffisantes pour tenter d'appréhender toutes les corrélations de paire possibles dont le nombre totale est de dix . A l'aide de la méthode RMC qui s'appuie sur ces données

expérimentales et la possibilité d'ajouter d'autres contraintes, en particulier des contraintes géométriques et de coordination des constituants de l'électrolyte aqueux, nous avons la possibilité de générer des configurations à 3D qui leur sont compatibles et de calculer les fonctions de corrélations de paire individuelles. Cela permet donc d'avoir des renseignements plus détaillés sur la structure du système.

## 2°- paramètres structuraux et système microscopique de RMC

Le système étudié est un électrolyte aqueux qui est une solution de chlorure de lithium de type  $\text{LiCl}, R\text{H}_2\text{O}$ . La densité atomique <sup>(9)</sup>  $\rho(\text{at}/\text{\AA}^3)$  est calculée à partir de la concentration  $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$  pour  $R=6$  où six molécules d'eau correspondent à une molécule de  $\text{LiCl}$ . La température est fixée par les données expérimentales constituées de quatre fonctions de distributions partielles présentées au premier paragraphe qui sont  $G_{XX}, G_{XH}, G_{HH}$  et  $G_{\text{Cl}\alpha}$  où  $X$  est un atome autre que celui de l'hydrogène  $H$  et l'indice  $\text{Cl}\alpha$  représente toutes les corrélations entre l'atome de chlore et les autres espèces constituant la solution. L'électrolyte aqueux  $\text{LiCl}, R\text{H}_2\text{O}$  est constitué de quatre espèces atomiques à qui correspondent dix fonctions de corrélations de paire individuelles  $g_{ij}(r)$ .

Suivant les données expérimentales disponibles, ces fonctions  $g_{ij}(r)$  ne seront pas toutes déterminées mais nous tenterons d'en obtenir par la méthode RMC un nombre maximum en vue de l'étude structurale du système.

La configuration initiale est constituée de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  qui sont soumises aux contraintes de coordination et dont les dipôles sont désordonnés (Chap.III). Les atomes d'oxygène forment un réseau cubique à faces centrées (cfc) tandis que les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont placés de façon aléatoire dans les interstices. La cellule élémentaire de simulation est cubique, de longueur  $L$  et contient le nombre totale d'atomes  $N$  auquel correspond une densité calculée pour chaque état de l'électrolyte défini par une température (Tab.IV-1.a). Les conditions aux limites périodiques sont utilisées pour répliquer la cellule élémentaire à l'infini simulant ainsi le système macroscopique. Nous allons étudier l'état liquide, l'état vitreux ou le verre et plus brièvement l'état liquide métastable surfondu. Les déplacements aléatoires des atomes  $\delta_i$  ( $i = \text{O}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Li}$ ) et les distances au contact  $\sigma_{ij}$  pour  $i, j = \text{O}, \text{H}$  sont pris initialement dans les mêmes conditions et avec le même ordre de grandeur que celles de l'étude précédente sur l'eau pure. Les autres valeurs  $\sigma_{ij}$  sont prises à partir des courbes des fonctions de distribution de paire partielles expérimentales. La valeur de  $\sigma_{\text{OO}}$  est ainsi choisie légèrement inférieure à la distance du premier pic de la fonction de distribution de paire partielle  $G_{XX}$  et celle de  $\sigma_{\text{OH}}$  égale à la distance du prépic apparaissant à une distance plus faible. Les distances  $\sigma_{\text{ClH}}$  et

$\sigma_{ClO}$  sont prises respectivement du même ordre que la distance du premier et du deuxième sommet de la fonction partielle de paire  $G_{Cl\alpha}$  ( $\alpha = O, H, Cl, Li$ ).

**Tableau IV-1** (a)  $N_i$  indique le nombre d'atome de l'espèce  $i$  ( $i=O, H, Cl, Li$ ),  $\rho$  la densité atomique totale et  $L$  la longueur de la boîte de simulation.

(a)								
	$N_O$	$N_H$	$N_{Cl}$	$N_{Li}$	$N$	$\rho(\text{at}/\text{\AA}^3)$	$L(\text{\AA})$	$T(^{\circ}\text{K})$
Liquide	864	1728	144	144	2880	0.09394	31.297	300
Surfondu						0.09575	31.0993	162
Verre						0.09599	31.0734	120

(b)  $\sigma_{ij}(\text{\AA})$  distances d'approche minimum entre les paires atomiques.  $\sigma_{ij}^{(0)}(\text{\AA})$  sont utilisées pour obtenir un fluide de sphère dures avant d'introduire les données expérimentales en simulation RMC

(b)									
	OO	OCl	OLi	HH	HCl	HLi	ClCl	CLi	LiLi
$\sigma_{ij}(\text{\AA})$	2.2	2.6	1.6	1.0	1.9	2.2	4.0	3.5	3.0
$\sigma_{ij}^{(0)}(\text{\AA})$	3.0	2.8	2.0	1.55	2.25	2.7	4.9	4.8	3.2

## II- Déroulement de la simulation

Le programme de simulation RMCA <sup>(3)</sup> 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 affectés de valeurs initiales  $\sigma_{ij}^{(0)}$  (Tab.IV-1b) 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>, Cl<sup>-</sup>.

Pour s'assurer que le système est bien désordonné les courbes calculées correspondant à la configuration initiale sont observées. Pour un temps de simulation suffisamment long la structure ordonnée de la configuration initiale disparaît. Les données expérimentales représentées par les quatre fonctions de distributions radiales  $G_{XX}$ ,  $G_{XH}$ ,  $G_{HH}$  et  $G_{Cl\alpha}$  sont ensuite introduites avec une même déviation standard  $\sigma$  égal 0.01. Les courbes observées sont celle des fonctions de corrélations partielles  $H_l(r) = G_l(r) - 1$  avec  $l = XX, XH, HH, Cl\alpha$ . Le paramètre  $\chi_i^2$  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  $\delta_i$  et en calculant le taux d'acceptation correspondant pour contrôler la progression des

itérations. Quand  $\chi_i^2$  atteint sa valeur minimale la convergence est atteinte (TabIV-2). Au fur et à mesure du processus de convergence, les courbes calculées sont comparées à celle de l'expérience jusqu'à l'optimisation 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. Les quatre valeurs de  $\chi_i^2$  atteignent leur minimum après 300N mouvements acceptés et un temps de 120 heures de simulation à la station Sun SPARC 5 (UCB Lyon1).

**Tableau IV-2** . Le valeurs du paramètre  $\chi_i^2$  ( $i= XX, XH, HH, Cl\alpha$ ) sont présentées pour les trois états liquide, verre et surfondu

$\chi_i^2$	XX	XH	HH	Cl $\alpha$	$\tau_{ac}(\%)$
Liquide	39.10	1988	65.69	10.38	6.5
Verre	63.82	3211	248.5	33.89	6
Surfondu	56.90	3747	169.4	39.42	6

### III- Résultats et analyse structurale

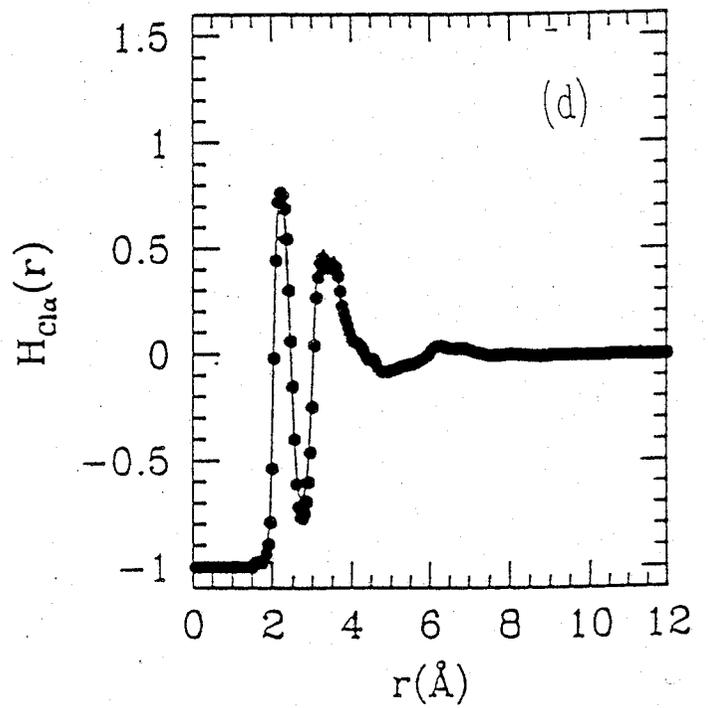
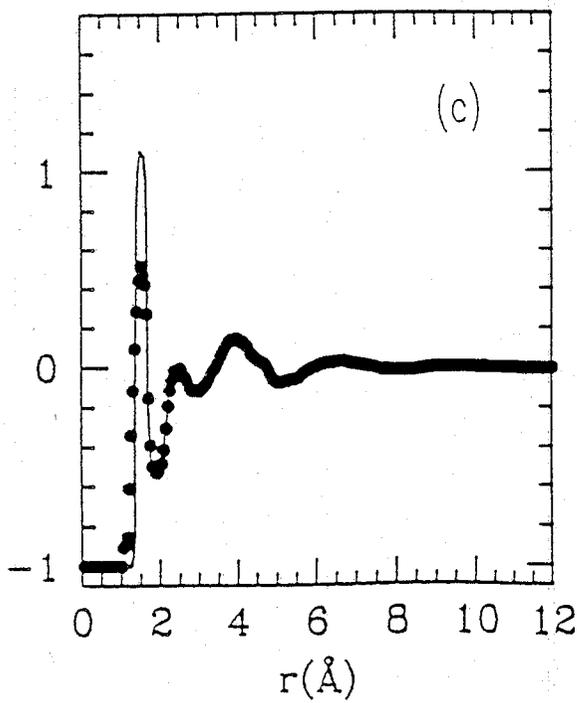
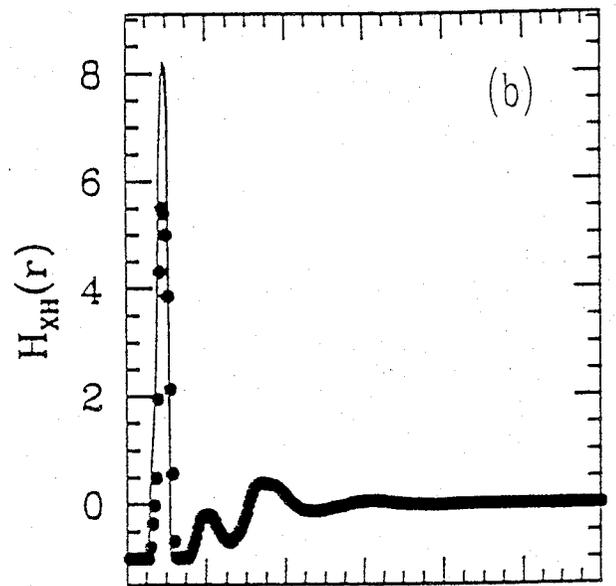
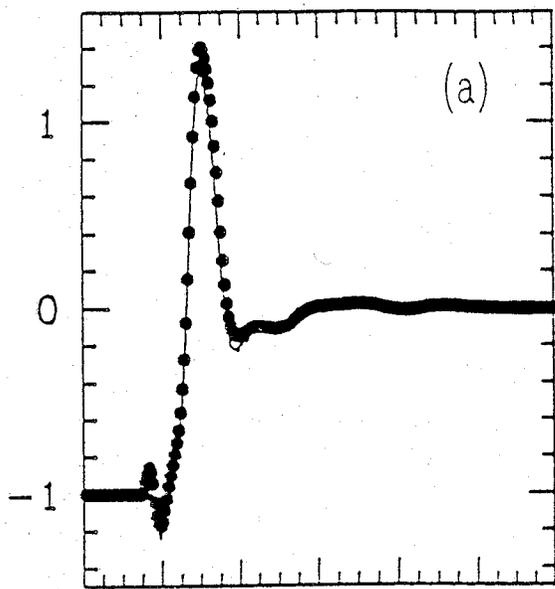
#### III-1 Corrélations partielles

En comparant les courbes calculées avec les courbes expérimentales (Fig.IV-1,2,3) nous vérifions qu'à la convergence les Fonctions de Corrélations Partielles (FCP) sont globalement en très bonne concordance pour les quatre types de corrélations  $H_{XX}$ ,  $H_{XH}$ ,  $H_{HH}$ ,  $H_{Cl\alpha}$ . La fonction  $H_{HH}$  est bien reproduite, résultat attendu étant donnée qu'elle est la seule fonction obtenue directement par l'expérience. En ne considérant que les partielles obtenues en RMC,  $H_{XX}$  et  $H_{Cl\alpha}$ , qui contiennent le plus de fonctions de corrélations nous pouvons remarquer que la structure du verre et celle du surfondu sont similaires (Fig.IV-3). N'ayant pas pu obtenir une différence notable entre ces deux états thermodynamiques par la méthode RMC avec les données expérimentales disponibles, nous allons nous contenter d'observer le liquide et le verre.

Nous pouvons remarquer tout de même que les pics intramoléculaires dans les partielles calculées (Fig.IV-1/2b,c) sont de forte intensité. Sachant que pour  $r < 1,5\text{\AA}$ , les corrélations oxygène-hydrogène sont les plus importantes dans  $H_{XH}$  nous pouvons dire que ceci est dû aux trois contraintes imposées à la molécule d'eau dans le domaine intramoléculaire. Pour le domaine intramoléculaire, le nombre d'atomes d'hydrogène voisins de l'oxygène doit être exactement de deux et celui de l'hydrogène est de un par rapport au deuxième

hydrogène. Cependant en estimant le premier cas de coordinence par la courbe expérimentale nous trouvons que ce nombre est inférieur à deux ce qui n'est pas physiquement correct. Comme dans l'étude de l'eau pure cette discordance montre que les incertitudes sur les données expérimentales sont importantes dans le domaine de faible  $r$ . Ceci est dû en grande partie aux erreurs de troncatures lors de la transformation de Fourier inverse du facteur de structure, obtenu par l'expérience, dans le domaine de grandes valeurs du vecteur de diffusion.

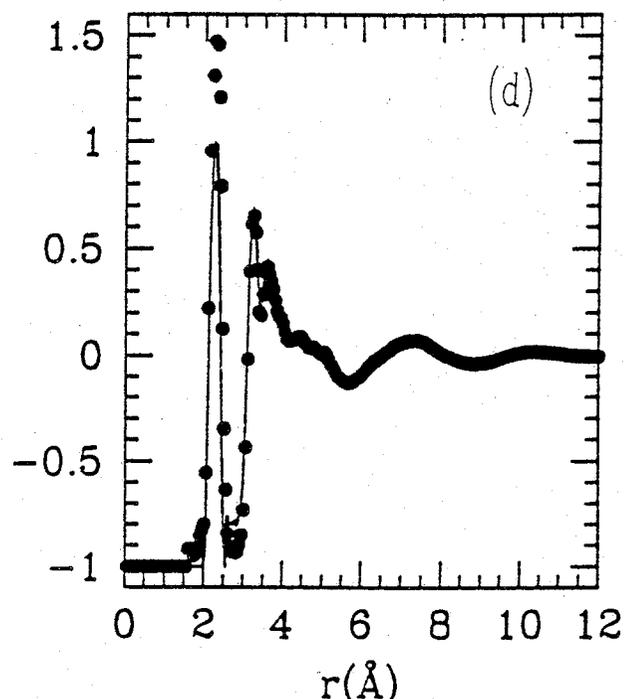
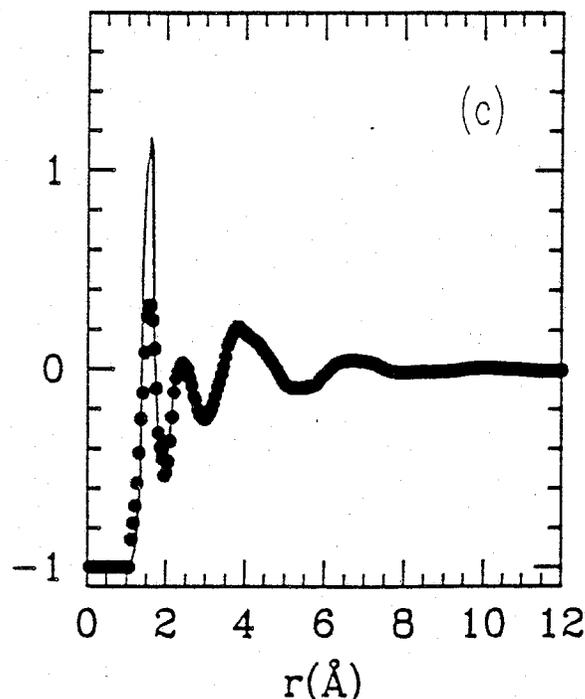
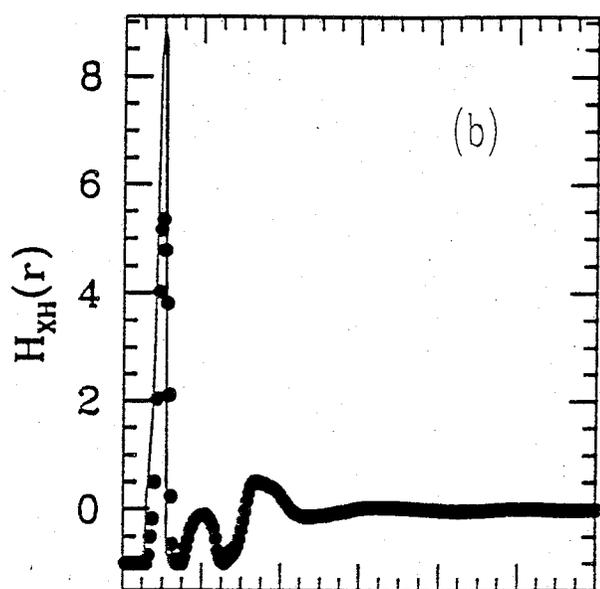
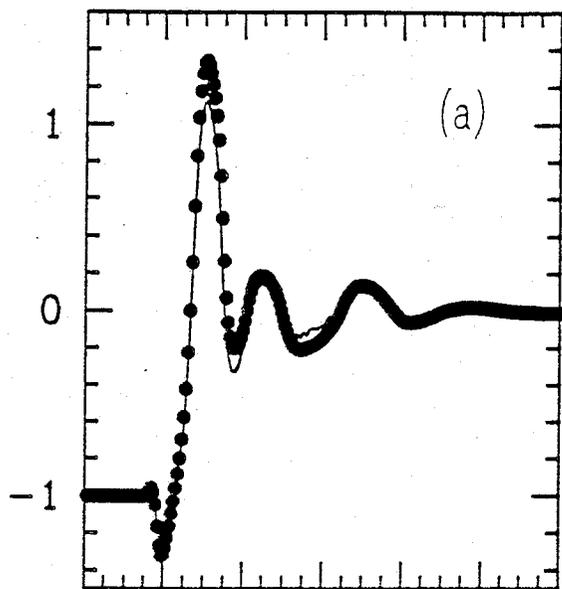
Ailleurs il est noté que pour l'état vitreux le premier pic de  $H_{Cl\alpha}$  et de  $H_{XX}$  calculé en RMC est moins prononcé que dans les courbes expérimentales. Celui de l'expérience, plus abrupt pour la première courbe, n'a pu être reproduit par RMC même en diminuant la déviation standard pour avoir une meilleure convergence. On ne peut pas exclure que l'intensité du pic expérimental soit surestimée étant donné la position du pic à une faible valeur de  $r$  et la difficulté d'analyse du résultat. A travers l'observation des courbes  $H_{XX}$ , le verre présente une structure nettement plus marquée que le liquide allant jusqu'à une distance de  $10\text{\AA}$  tandis que pour ce dernier elle n'est plus visible à partir de  $4\text{\AA}$ . Le système est beaucoup mieux ordonné à l'état vitreux et on assiste donc à une meilleure organisation structurale en abaissant la température. Les courbes des Partielles calculées du liquide ont mieux convergé d'une manière générale que celle du verre. Par conséquent il semble que la méthode RMC construit des configurations plus compatibles avec les données expérimentales si le système ne présente pas d'ordre notable.



Fonctions de corrélations partielles (a,b,c,d)

RMC —  
 EXP ●●●

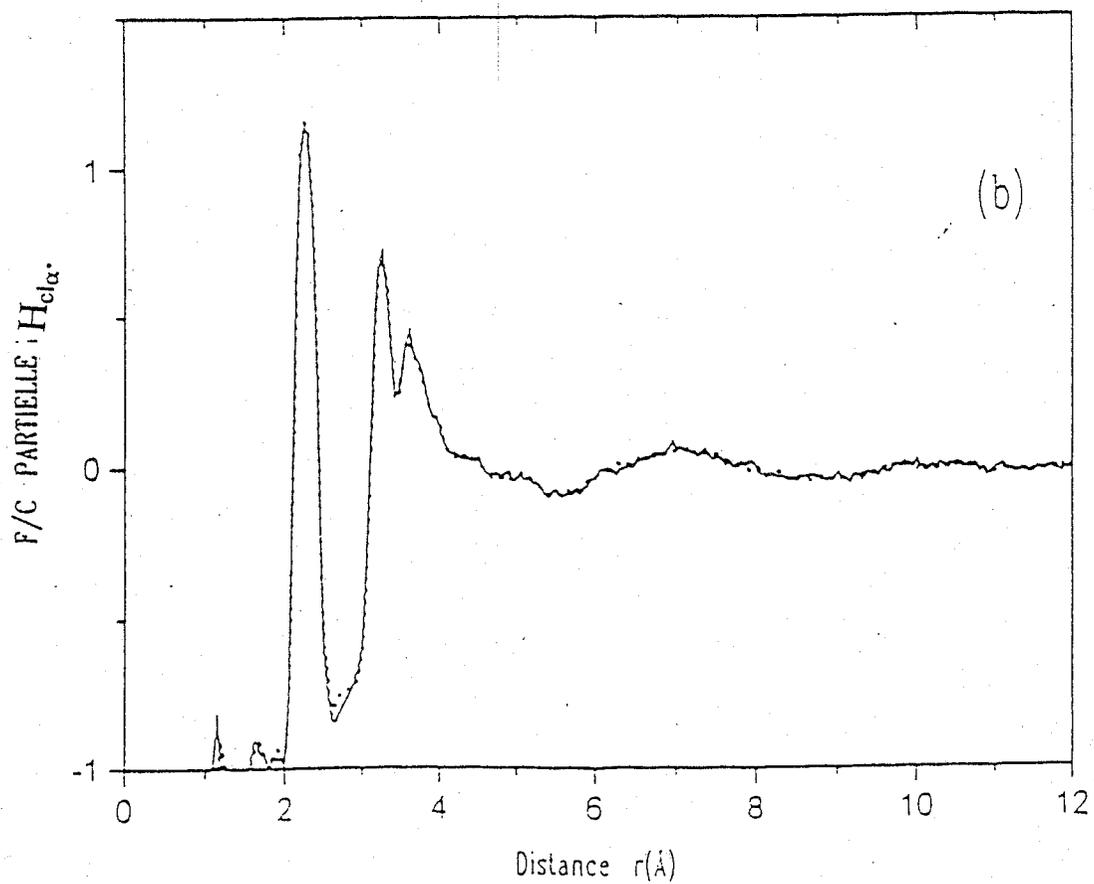
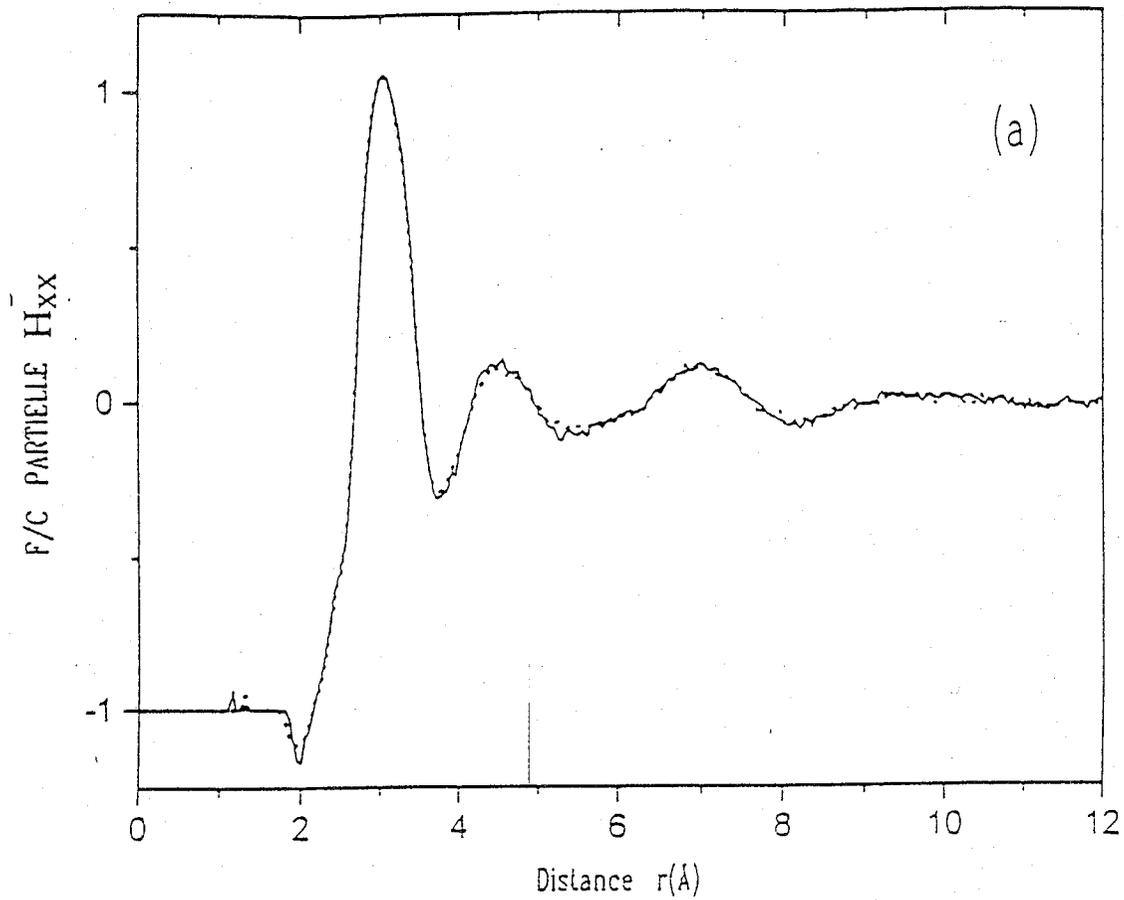
Fig.IV-2  
 LiCl, 6H<sub>2</sub>O Verre à 120K



Fonctions de corrélation partielles (a,b,c,d) :

RMC ———

EXP ●●●



Fonctions de corrélations Verre/Surfondu (a,b) :  
RMC= Verre (trait continu)  
Surfondu (Trait discontinu)

## III-2 Corrélations radiales de paire

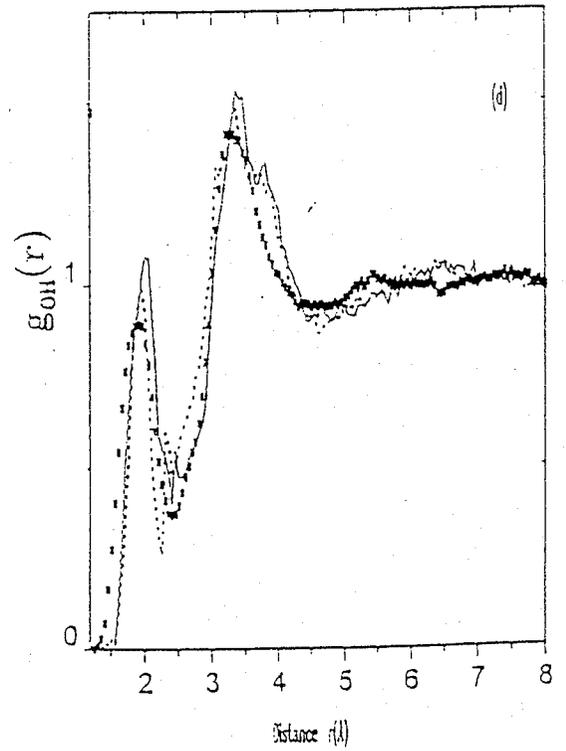
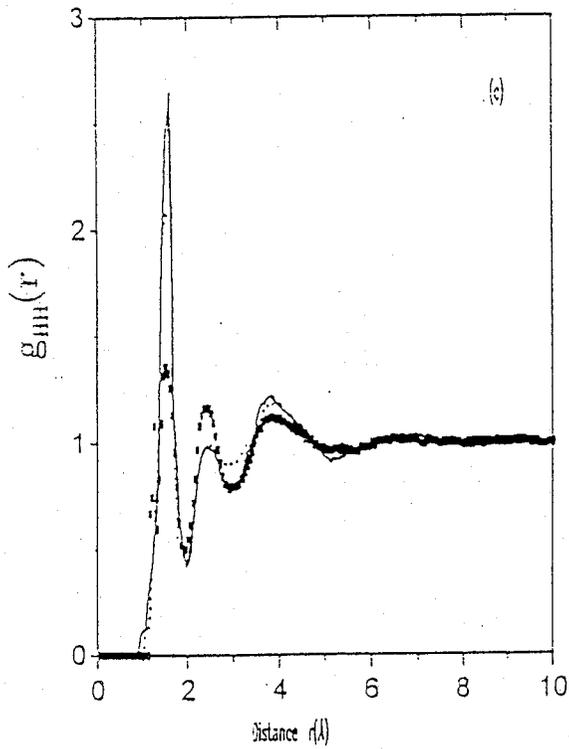
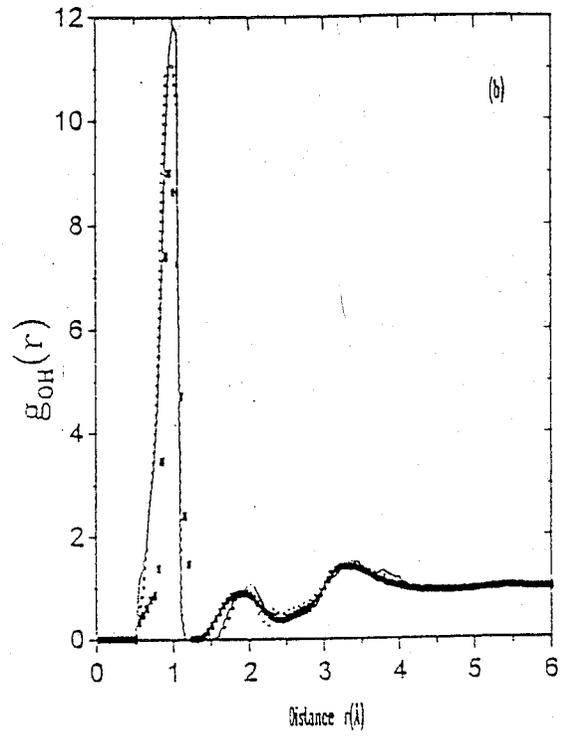
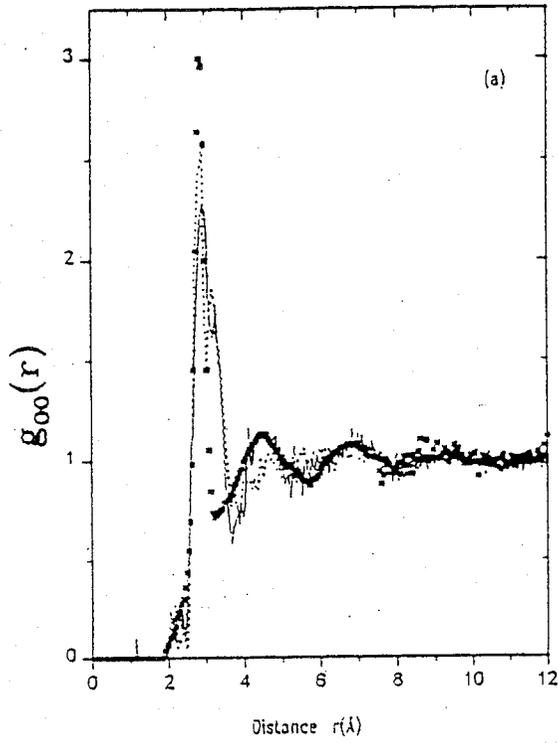
### a- corrélations eau-eau

Les Fonctions de Distributions de Paire (FDP) entre deux atomes de la molécule H<sub>2</sub>O sont représentées pour le liquide et le verre (Fig.IV-4a, b, c) par rapport à l'eau pure à la température ambiante. Considérons d'abord  $g_{OO}(r)$  qui représente les corrélations intermoléculaires principales de H<sub>2</sub>O. Tout d'abord la position du sommet principale de  $g_{OO}(r)$  à 2.98Å n'est pas affectée par la présence des ions en notant que celui de la solution présente un petit pic artificiel à 3Å, artefact qui semble être engendré par la méthode RMC. Ce pic est attribué à la remontée brutale (§III-1) du premier sommet de la fonction de corrélation du chlore H<sub>Cl<sub>α</sub></sub> qui est situé à la même position. Cette remontée importante implique un minimum locale de  $g_{OO}(r)$  à travers l'équation IV-3. Mais ceci ne nuit pas de façon significative à l'allure générale.

Les fonctions de distribution du verre et de l'eau pure sont en phase jusqu'à une distance de 10Å montrant pratiquement les mêmes oscillations tandis que pour la solution à l'état liquide, aucun ordre notable n'existe à partir de la deuxième distance de coordination à 4.4Å. Nous observons que la solution à l'état vitreux possède une structure similaire à celle de l'eau pure à la température ambiante. Nous concluons que la structure du réseau hydrogénique se retrouve dans le verre. Quand la température baisse, la solution passe donc d'un état où aucun ordre significatif n'est observé à un autre état possédant une structure mieux ordonnée. Autrement dit cette structure est brisée lorsque la température augmente.

Pour ce qui est des autres fonctions  $g_{OH}(r)$  et  $g_{HH}(r)$  les pics correspondant aux structures intramoléculaires sont très prononcés indiquant que la molécule d'eau est assez stable dans sa conformation. Au niveau intermoléculaire les sommets de la première coordination dans la solution et dans l'eau pure sont similaires, légèrement plus structuré dans le cas du verre. Ils sont à une distance  $r_{OHI}$  de 1.95Å et 2.0Å respectivement pour le liquide et le verre et de 1.85Å (Tab.IV-3) pour l'eau pure. Ils sont décalés à droite de celui de l'eau pure (Fig.IV-4d) aux valeurs supérieures de  $r$ , ce qui est dû sans doute à la présence des ions. Nous pouvons aussi remarquer que les positions des pics intramoléculaires, respectivement de  $g_{OH}(r)$  et  $g_{HH}(r)$ , correspondant à la solution sont les mêmes. Nous concluons que la structure interne de la molécule d'eau n'est pas affectée par le changement d'état du système. Parmi les valeurs du nombre de coordinence  $n_{ij}$  calculées à partir des fonctions  $g_{ij}(r)$  (Tab.IV-3) nous pouvons citer  $n_{OO}$  qui est de 4.7 pour l'eau pure et de 6.6 et 6.48 respectivement pour le liquide et le verre. Ces valeurs plus élevées sont cohérentes avec l'aspect présenté par le pic principale de  $g_{OO}(r)$  qui est moins bien défini et plus large.

Solution LiCl, 6H<sub>2</sub>O / Eau Pure



Fonctions de distribution de paires radiales (a,b,c) calculées par RMC  
 Eau Pure (Carré plein)  
 Solution Verre (Trait continu)  
 Liquide (Trait discontinu)

Notons que la fonction de paire  $g_{HH}(r)$  (Fig.IV-4c), directement obtenue par les données expérimentales, est bien reproduite par le modèle du système. Nous pouvons remarquer à la première coordination que le pic de la solution est moins intense que celui de l'eau pure, attestant ainsi une réorientation par les ions des molécules d'eau qui sont des proches voisines. A partir d'une distance supérieure à 2.4Å le verre est plus structuré que le liquide et l'eau pure. Globalement la fonction de paire  $g_{OH}(r)$  de l'électrolyte est presque similaire à celle de l'eau pure, sauf pour la première distance de corrélation correspondant à la solution qui semble plus élevée que dans l'eau pure.

### **b- corrélations eau-ions**

Les fonctions de distributions de paire eau-ions sont représentées à la figure IV-5. Nous observons tout d'abord à travers ce résultat que la solution est plus structurée dans son état vitreux que dans son état liquide. Le sommet principal de  $g_{OCl}(r)$  se trouve à 3.10Å et 3.15Å respectivement pour le liquide et le verre. De plus la fonction  $g_{ClO}(r)$  de la solution vitreuse paraît mieux structurée que dans le liquide, trois distances de coordinations sont visibles tandis que pour l'autre seule la première existe. Un pré-pic artificiel apparaît en  $g_{OCl}(r)$  à 2.5Å et pour tenter de l'éliminer nous avons pris une distance de coupure pour  $\sigma_{OCl}$  de 2.6Å. On peut aussi noter pour les raisons évoquées dans la section précédente sur la faible valeur de la longueur de diffusion cohérente du lithium que l'intensité du premier sommet  $g_{HLi}(r)$  semble dépendre de la valeur de la distance au contact.

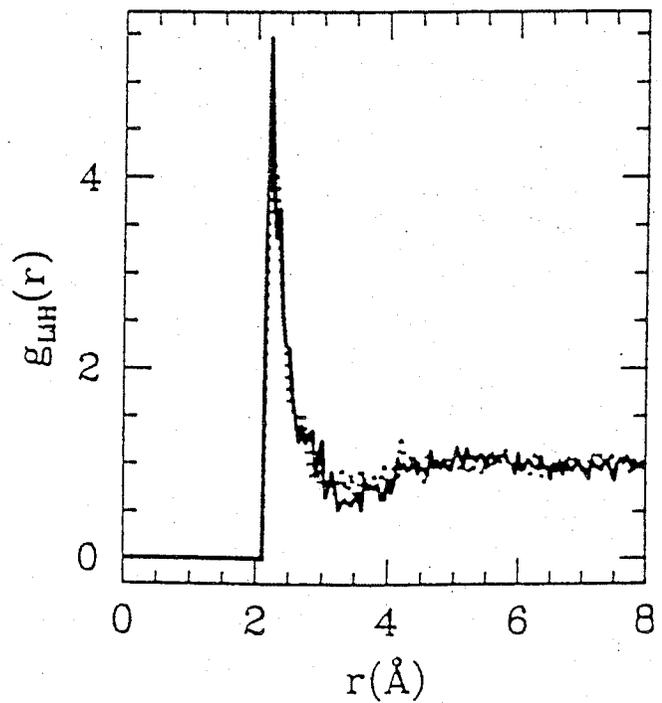
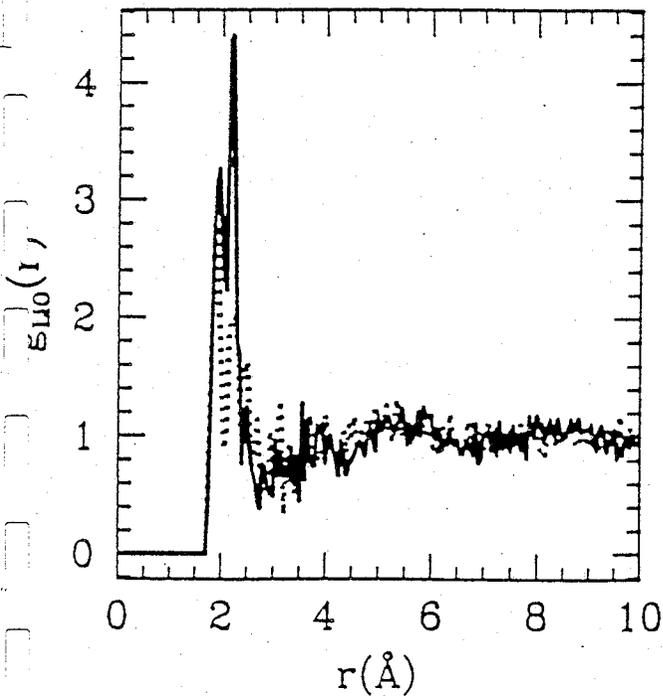
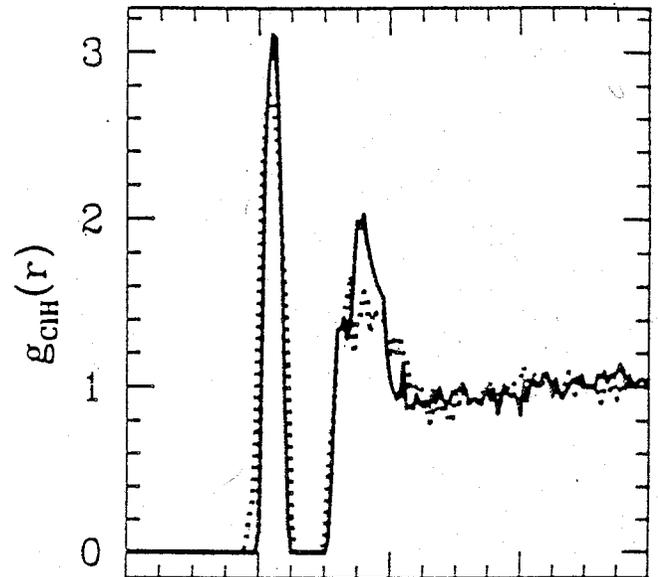
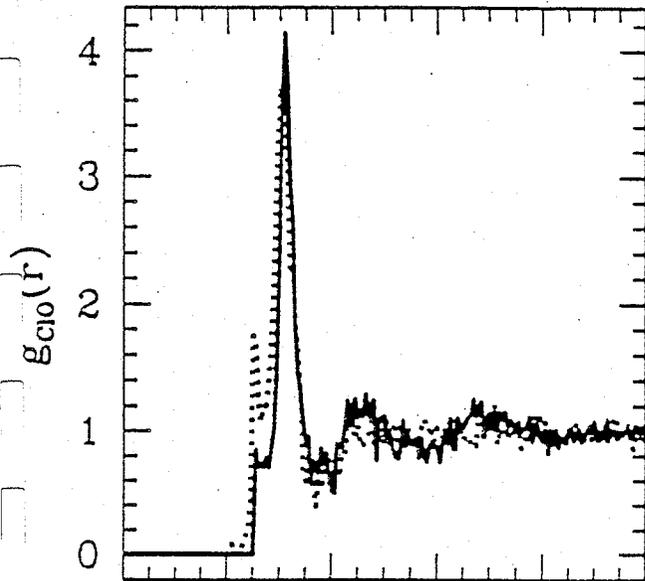
### **c- corrélations ions-ions**

A part un pic attractif qui apparaît à une distance 3.98Å dans la fonction  $g_{CLi}(r)$ , aucune structure visible n'a pu être observée (Fig.IV-6) pour les corrélations ions-ions. Les courbes semblent dépendre des diamètres des sphères dures introduites entre les espèces atomiques en présence dans la solution. Vue l'importance du bruit existant pour les courbes RMC, aucune structure n'est visible. Nous pouvons conclure dans les conditions de la simulation que le nombre de données expérimentales est trop limitée pour espérer examiner de possible corrélations entre les ions.

Fig.IV-5

Solution LiCl, 6H<sub>2</sub>O: Corrélations Ions/Eau

RMC — Verre  
 ••••• liquide



Fonctions de corrélations ions/Eau calculées par RMC  
 — Verre  
 ••••• Liquide

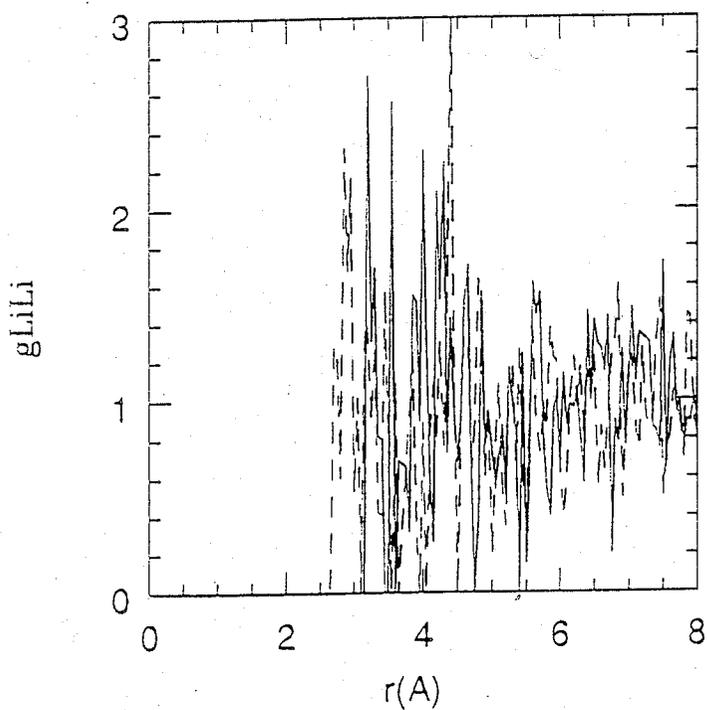
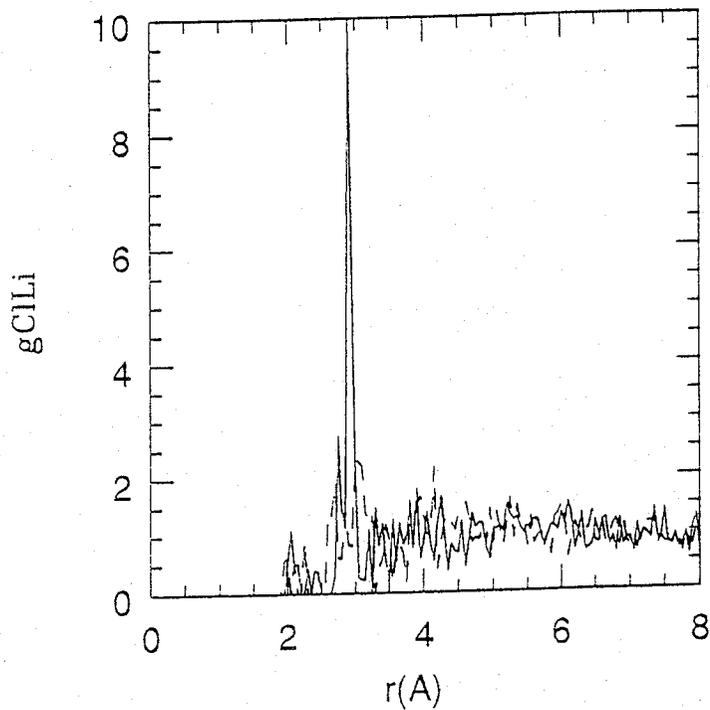
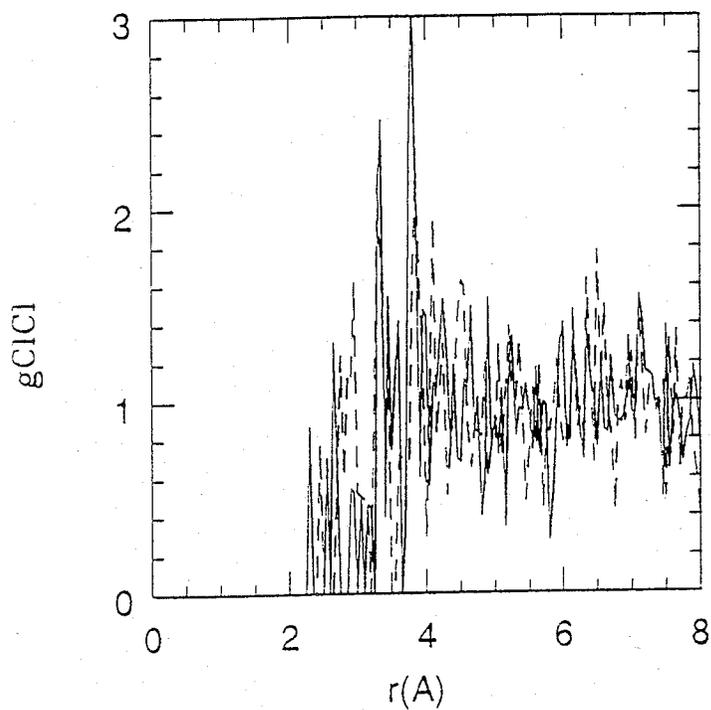
**Tableau IV-3.**  $n_{ij}$  nombre de coordinnence et d distance de coordination. Quelques valeurs de la distance expérimentale de coordinations et du nombre de coordination sont aussi indiquées pour la solution et l'eau pure.

$d(\text{Å})$ $n_{ij}$	OO1	OO2	OH	OH1	HH	HH1	OCl	OLi	HCl	HLi
<b>Eau pure</b>										
<b>EXP</b>	2.80	4.7	0.95	1.85	1.45	2.40				
	4.7	17	2.0	2.02	1.16	5.10				
<b>Liquide</b>										
<b>RMC</b>	2.95	-----	0.95	1.95	1.50	2.45	3.05	2.05	2.20	2.30
	6.6 (0.; 3.7)		2.02 (0.; 1.15)	1.04 (1.5; 2.2)	1.5 (0.; 1.9)	4.71 (1.9; 3)	6.12 (0; 3.5)	4.21 (0; 3.25)	3.24 (0; 3.0)	7.75 (0; 3.0)
<b>EXP</b>	2.92	----	0.97	1.93	1.5	2.40	3.2	2.0	2.22	---
	---	-----	1.26		1.49			---	5.40	
<b>Verre</b>										
<b>RMC</b>	2.95	4.4	1.0	2.0	1.60	2.40	3.15	2.25	2.25	2.35
	6.48	16.07	2.02	1.39	1.7	4.53	5.78	4.40	3.71	8.18
<b>EXP</b>		4.4		1.88	1.49	2.40	3.17	2.0	2.22	
	---	12	1.25		1.2	3.8		---	5.40	

#### d- discussions

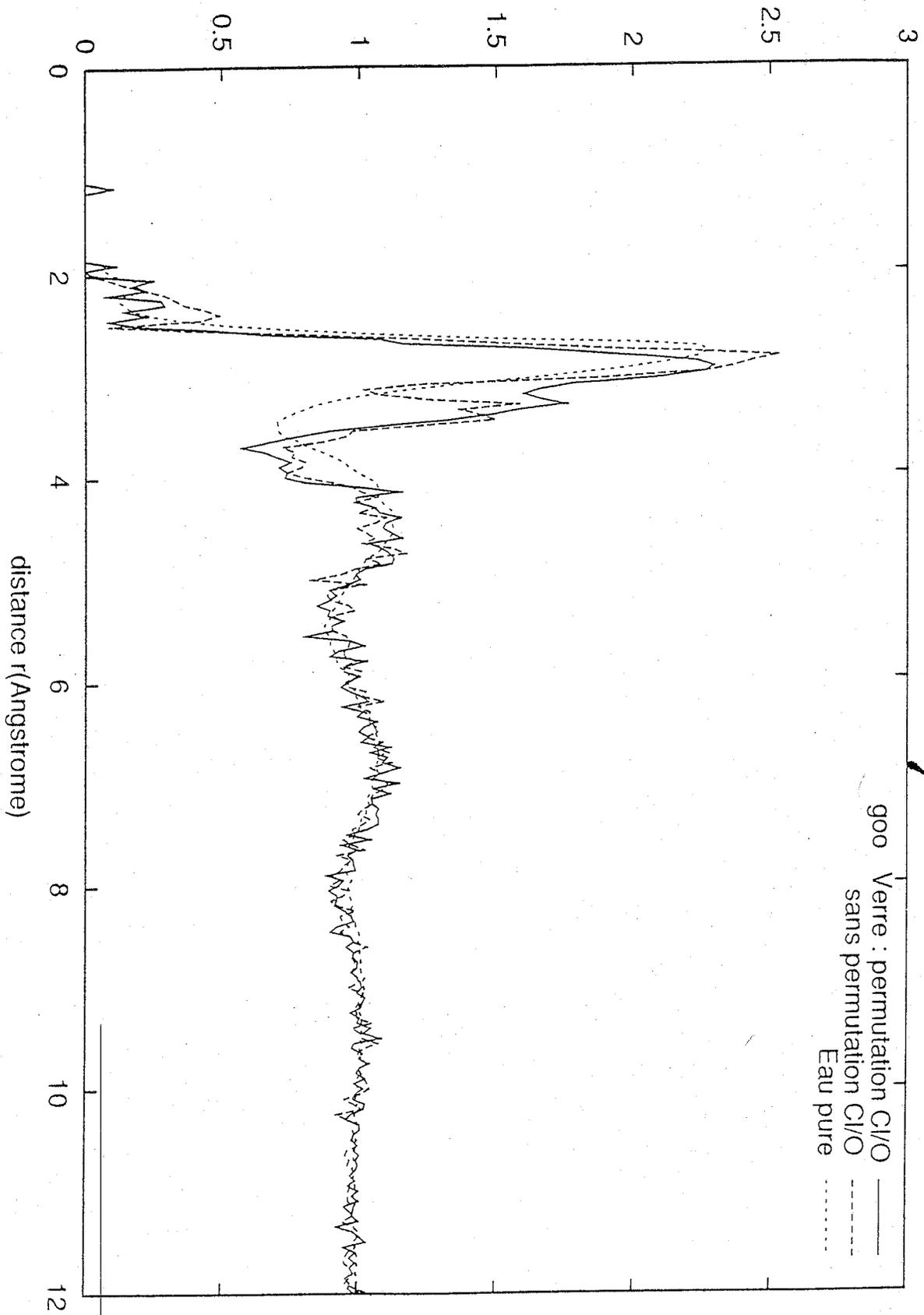
Le pic artificiel figurant dans la fonction de paire oxygène-oxygène calculée rend le premier sommet de fonction de paire  $g_{OO}(r)$  plus large. Les résultats correspondant sont pour cette raison affectés. Il en résulte un nombre de coordinnence plus élevé dans la solution que dans l'eau pure (Tab.IV-3). Estimant que la configuration est figée dans un état métastable, nous avons procédé à une permutation entre les atomes de chlores et les oxygènes avec leurs hydrogènes associés afin de bousculer la configuration convergente obtenue. Après poursuite de la simulation avec la nouvelle configuration nous avons une amélioration sensible du premier sommet de la fonction  $g_{OO}(r)$  (Fig.IV-7A.) mais nous obtenons une moins bonne convergence des partielles  $G_{Cl\alpha}$ . Nous avons donc décidé d'abandonner cette voie.

FIG.IV-6



$g(r)$  ions : \_\_\_\_\_ Verre ---- Liquide calculées par RMC

FDR gOO(r)



Une autre façon d'éliminer cette structure artificielle est d'introduire une contrainte supplémentaire à la simulation par le choix d'un potentiel de type Coulomb pour tenir compte des charges des espèces atomiques constituant la solution (TabIV-3a). La molécule d'eau est supposée constituée de charges partielles réparties entre l'atome d'oxygène négatif et les deux atomes d'hydrogène positifs de telle façon que l'ensemble soit électriquement neutre. Pour tenir compte des charges dans la solution on considère le potentiel de Coulomb :

$$u_{ij} = k\alpha_i\alpha_j e^2/r_{ij} \quad i \neq j$$

où  $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$  et  $k = 910^9$  et  $\alpha_{i,j}$  la fraction de charge affectée aux atomes  $i$  ou  $j$  comme le montre le tableau suivant :

**TabIV-3a**  $\alpha_i$  représente la fraction de charge 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

Pour l'oxygène nous choisissons le potentiel  $u_{ij}(r)$  ( $i,j = O$ ) comme la somme d'un potentiel de coulomb et de Lenard-Jones s'écrivant :

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

avec les constantes relatives à l'oxygène :  $\epsilon_{OO}/k_B = 78.2 \text{ K}$  et  $\sigma_O = 3.166 \text{ \AA}$ . Nous nous proposons d'introduire le potentiel interionique ion-ion et le potentiel de Coulomb additionné du modèle de sphère dure.

L'énergie totale  $U$  est cette fois calculée et l'exposant  $\chi^2/2$  devient :

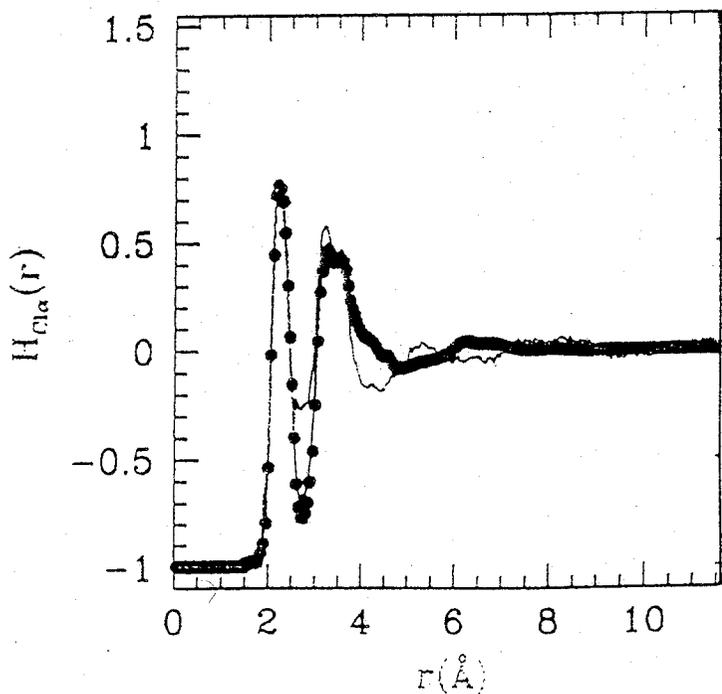
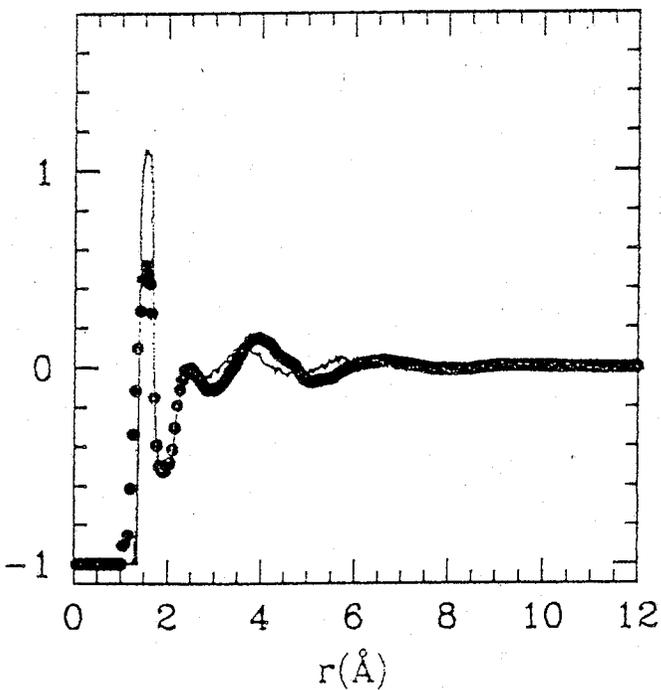
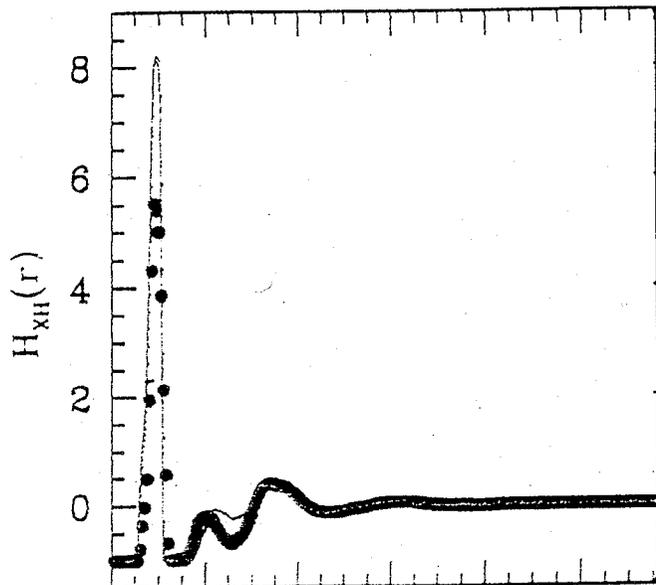
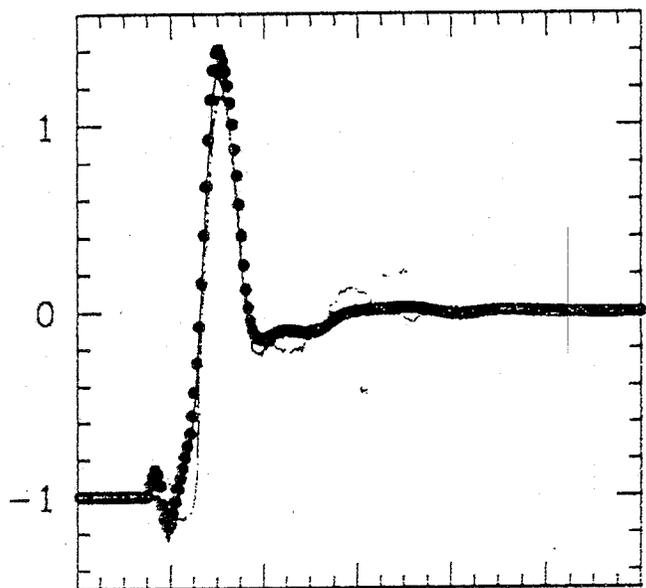
$$\chi^2 \rightarrow \sum_i \sum_j [ G_i^{\text{EXP}}(r_{ij}) - G_i^{\text{RMC}}(r_{ij}) ]^2 / 2\sigma^2 + w.U/k_B T$$

La contrainte liée au potentiel figure, suivant le choix, avec un poids  $w$  de 0% à 100%. Nous nous contentons d'appliquer ceci pour le liquide en considérant la contribution totale du terme potentiel soit avec un poids correspondant à un coefficient égal à 0.5. En partant d'une configuration générée par RMC sans potentiel et en continuant la simulation avec ce potentiel, nous aboutissons aux résultats indiqués aux figures IV-7B/C/D. Tout d'abord nous observons que la convergence n'est plus aussi parfaite. Ce résultat s'explique par le fait qu'il y a une compétitivité entre le rôle de RMC s'appuyant sur les données

expérimentales et celui du potentiel introduit comme contrainte interagissant fortement sur les charges. Par contre, les fonctions de paire radiales (Fig.IV-7C) montrent qu'il y a une certaine amélioration. Le pic artificiel accompagnant le sommet principal de la fonction  $g_{OO}(r)$  (Fig.IV-7C) a disparu. Le prépic de  $g_{ClO}(r)$  situé à une distance de 2.5Å a pratiquement disparu et dans  $g_{LiO}(r)$  (Fig.IV-7D) la première coordination devient mieux marquée. En conséquence avec la contrainte correspondant au modèle de potentiel introduit la qualité de convergence des partielles est moins bonne. Par contre nous notons certaines améliorations dans les coordinations principales indiquant les corrélations de paire individuelles exprimées par les fonctions de distributions radiales. Nous concluons que le potentiel fournit certains aspects qualitatifs, mais d'un point de vue quantitatif il n'est pas encore assez réaliste.

Fig.IV-7B

LiCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O, T $\approx$ 300K, liquid, pw=0&0.5 vs EXP



Fonctions de corrélations partielles (a,b,c,d)

RMC —  
EXP ●●●

Fig.IV-7C

Solution liquide : variation de  $g(r)$  pour des poids de potentiel

$w_p$  : — 0      - - - - 0.5

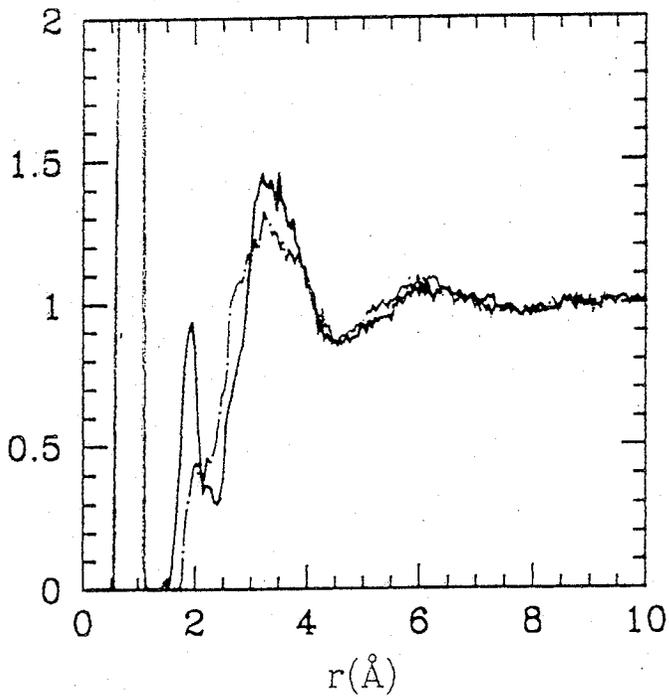
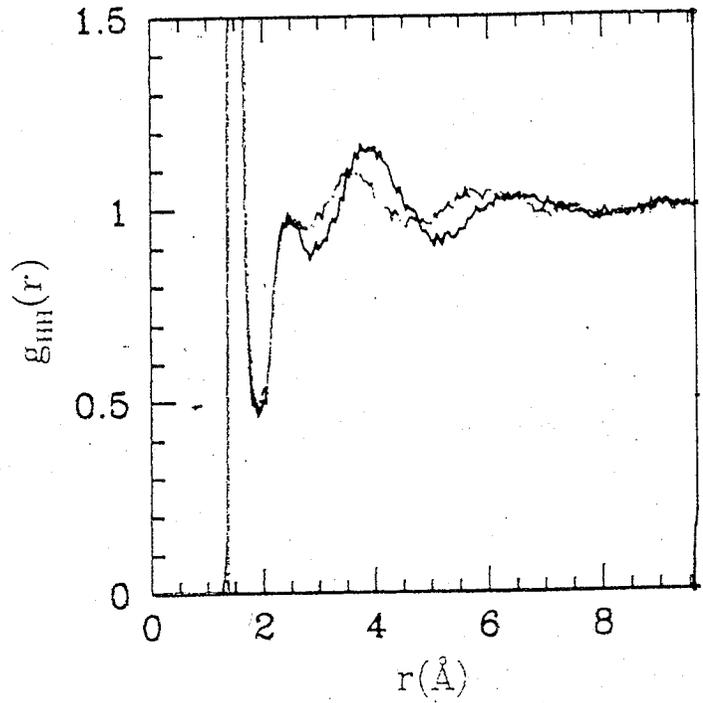
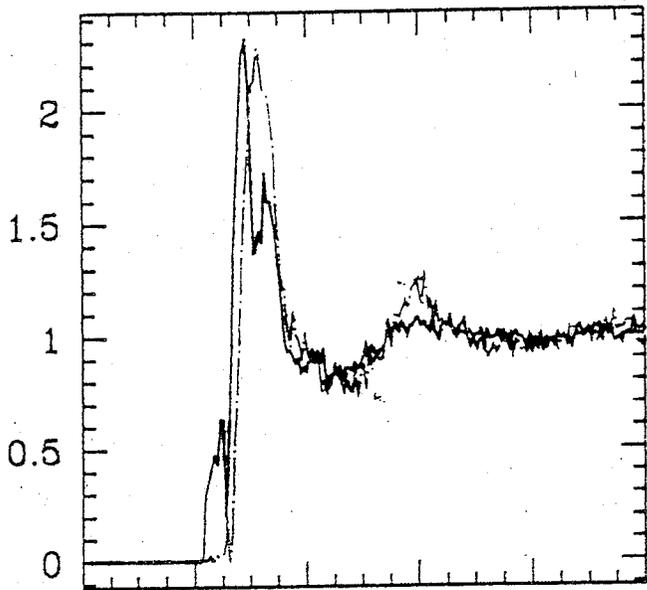
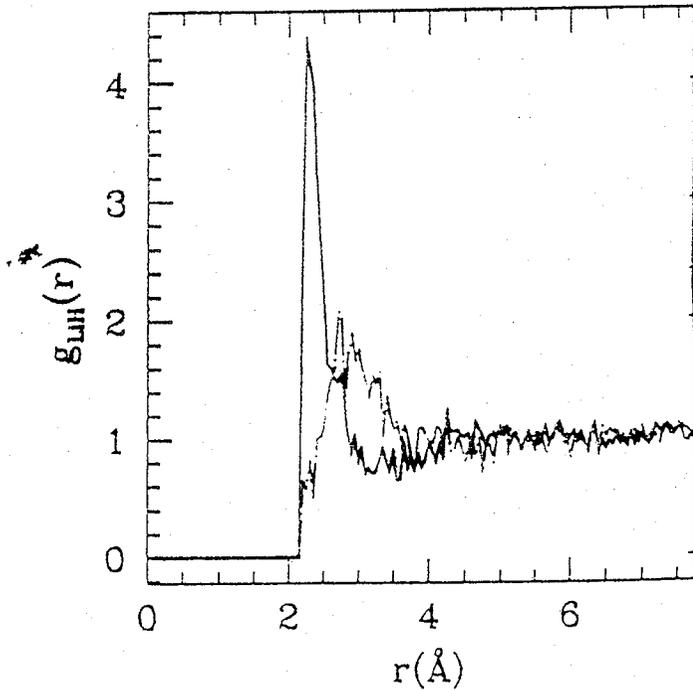
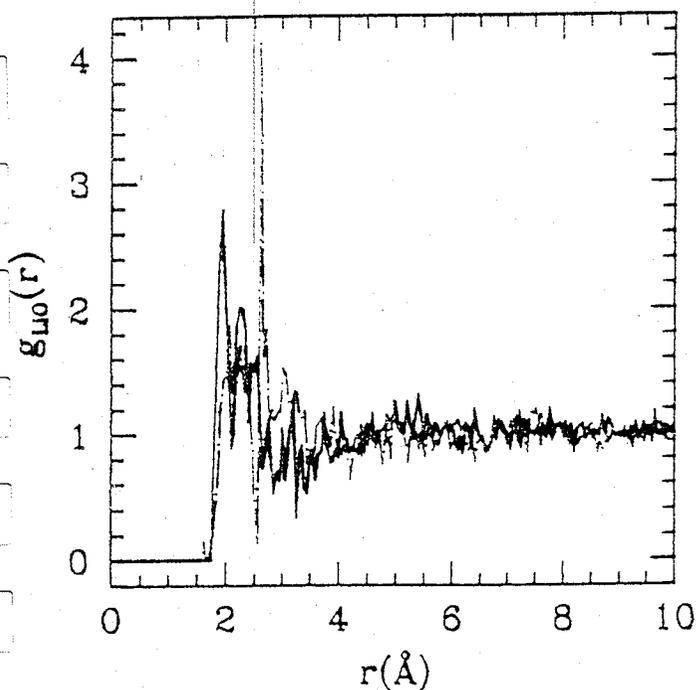
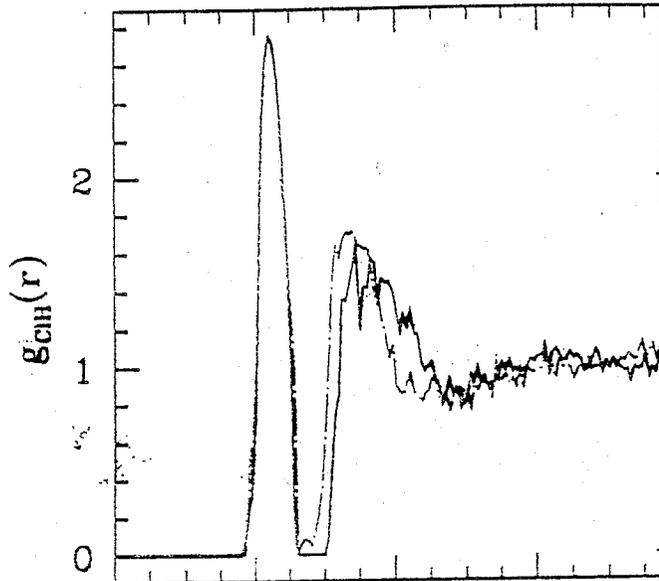
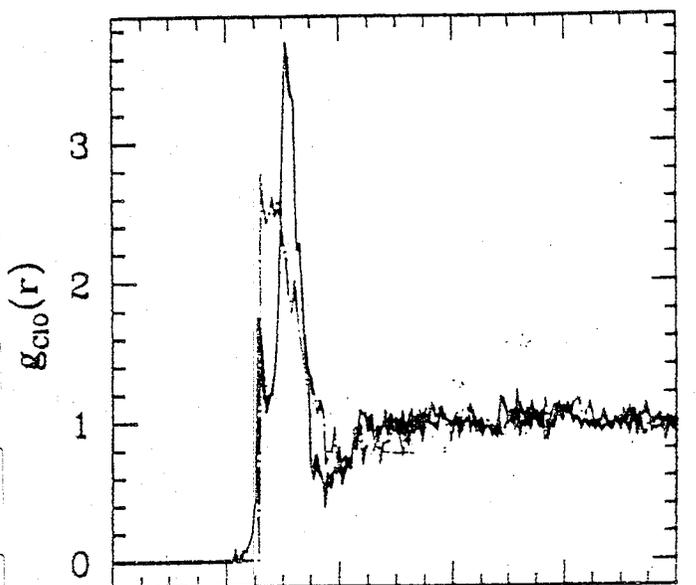


Fig.IV-7D

Solution liquide : variation de  $g(r)$  pour des poids de potentiel

$w_p$  : — 0      - - - - 0.5

LiCl·6H<sub>2</sub>O, T≈300K, liquide



### III-3 Corrélations angulaires

#### a- corrélations angulaires eau-eau

Rappelons l'expression de la fonction de distribution de paire moléculaire (I-39) s'écrivant :

$$G^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \omega, \omega') = (8\pi^2/\rho)^2 \langle \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}) \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}') \delta(\omega_i - \omega) \delta(\omega_j - \omega') \rangle$$

IV-9

D'où l'on a déduit, à partir de son développement en harmoniques sphériques généralisées, les coefficients en fonction de la distance intermoléculaire  $r$  :

$$g(l_1, l_2, l, n_1, n_2, r) = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) g_{cc}(r) \sum_m C(l_1, l_2, l; m, \bar{m}, 0) \cdot \langle D_{m n_1}^{l_1}(\omega) D_{\bar{m} n_2}^{l_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'}$$

IV-11

où les paramètres  $l_{1/2}$ ,  $n_{1/2}$ ,  $m$ ,  $\bar{m}$  sont définis dans un précédent chapitre. En supposant les molécules d'eau de notre système idéales, appartenant alors au groupe de symétrie  $C_{2v}$ ,  $n_{1/2}$  doivent être paires. Pour des valeurs particulières de ces paramètres nous nous proposons de considérer les six premiers coefficients  $G(l_1, l_2, l; n_1, n_2; r)$  appelés également *fonctions de corrélations orientationnelles* dont les expressions s'écrivent comme suit :

$$g(000;00,r) = g_{cc}(r) \quad (a)$$

$$g(101;00,r) = 3g_{cc}(r) \langle \cos\theta_1 \rangle_{\text{voisins}} \quad (b)$$

$$g(110;00,r) = -3\sqrt{3} g_{cc}(r) \langle \cos\theta_{12} \rangle_{\text{voisins}} \quad (c) \quad \text{IV-1}$$

$$\begin{aligned} g(112;00,r) &= 3\sqrt{3/2} g_{cc}(r) (\langle \cos\theta_{12} \rangle_{\text{voisins}} - 3 \langle \cos\theta_1 \cos\theta_2 \rangle_{\text{voisins}}) \\ &= -1/\sqrt{2} g(110;00,r) - 9\sqrt{3/2} g_{cc}(r) \langle \cos\theta_1 \cos\theta_2 \rangle_{\text{voisins}} \end{aligned} \quad (d)$$

$$g(202;00,r) = 5/2 g_{cc}(r) \langle 3\cos^2\theta_1 - 1 \rangle_{\text{voisins}} \quad (e)$$

$$g(202;20,r) = \frac{5}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} g_{cc}(r) \langle \sin^2\theta_1 \cos 2\chi_1 \rangle_{\text{voisins}} \quad (f)$$

en rappelant que la fonction

$$g_{cc}(r) = (1/V) \langle \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}) \rangle$$

IV-11

est la fonction de distribution centre-centre et  $N_e$  le nombre de molécules d'eau. L'angle  $\theta_1$  est formé par le dipôle de chaque molécule d'eau avec l'axe du vecteur intermoléculaire  $\underline{r}$ ;  $\theta_{12}$  est l'angle relatif entre les dipôles de deux molécules distantes de  $r$ ;  $\chi_1$  est l'angle de déclinaison d'une molécule par rapport au plan formé par son dipôle et l'axe intermoléculaire (Fig.IV-9a). La moyenne d'ensemble  $\langle \dots \rangle_{\text{voisins}}$  porte sur toutes les molécules distantes de  $r$  à dr près d'une molécule centrale donnée.

La fonction  $g(101;00,r)$  exprime l'orientation moyenne des dipôles de la molécule d'eau par rapport à la direction intermoléculaire  $\underline{r}$ ;  $g(202;00,r)$  est symétrique au renversement de l'orientation du dipôle (Fig.IV-7b) et correspond au terme du quadripôle relatif à  $r$ ;  $g(110;00,r)$  est la fonction de corrélation orientationnelle dipôle-dipôle à l'aide de laquelle le facteur  $g$  de Kirkwood est déterminé par l'intégrale

$$g = 1 - \frac{4\pi\rho_e}{3\sqrt{3}} \int_0^\infty g(110;00,r)r^2 dr$$

IV-12

où  $\rho_e$  est la densité de molécules d'eau dans le système. Grâce à la connaissance de la permittivité  $\epsilon$  du système on peut obtenir le moment dipolaire  $m_e$  des molécules d'eau dans la solution

$$4/9 \pi \rho_e g m_e^2 = (\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)9/\epsilon.$$

IV-13

La fonction  $g(112;00,r)$  représente la moyenne statistique d'une fonction décrivant l'interaction de Coulomb entre deux dipôles séparés d'une distance  $r$ .  $g(202;20,r)$  exprime la moyenne de l'angle  $\chi$  par rapport au plan de référence, défini par son dipôle et le vecteur intermoléculaire.

Les six fonctions de corrélations orientationnelles sont calculées et représentées (Fig.IV-7a) en collectionnant cinquante (50) configurations séparées par  $2N$  mouvements acceptés. Résultat attendu, la fonction de distribution centre-centre  $g_{cc}(r)$  est similaire à la la fonction de distribution radiale  $g_{00}(r)$ . Elle fournit pratiquement les même renseignements que cette dernière sur le comportement structural des molécules d'eau pour la solution dans ses deux états et pour l'eau pure à la température ambiante.

Les fonctions  $g(101;00,r)$  et  $g(202;00,r)$  montre que le verre présente un maximum (Fig.IV-7b) qui est absent dans l'eau pure et le liquide à une distance voisine de  $2.75\text{\AA}$ . Là ces fonctions sont positives et pour cela les équations IV-11b/e doivent vérifier simultanément la condition  $\theta$  inférieur à  $54.7^\circ$ . Ce pic indique une préférence d'orientation du dipôle dans ce domaine de  $\theta$  avec les molécules d'eau à liaison hydrogène de type donneur. Nous pouvons ensuite observer qu'il existe un minimum très profond et avec la même intensité dans les deux états de la solution ainsi que dans l'eau pure. Il est négatif, correspondant à un angle  $\theta$  compris entre  $90^\circ$  et  $125.3^\circ$ , ce qui suggère qu'il s'agit de molécules d'eau de type accepteur à liaison hydrogène. Notons que seule la fonction  $g(202;00,r)$  montre dans le domaine de  $r$  entre  $2.1\text{\AA}$  et  $2.75\text{\AA}$  une structure plus marquée dans le verre que dans le liquide et l'eau pure.

Dans les fonctions  $g(110;00,r)$  et  $g(112;00,r)$  (Fig.IV-7c), il existe une structure bien visible dans le domaine de  $2\text{\AA}$  à  $4\text{\AA}$ . A la même position  $r$  égale à  $2,8\text{\AA}$  ces fonctions présentent respectivement un minimum plus profond et un maximum plus intense que dans l'eau pure montrant ainsi une plus forte corrélation dipôle-dipôle pour les molécules d'eau proches voisines due à la présence des ions. Nous pouvons noter que dans le verre les corrélations sont toujours observées, à travers la fonction  $g(112;00,r)$ , jusqu'à une distance voisine de  $5,5\text{\AA}$ . Pour le cas du liquide cette ordre structural n'est plus visible à partir de  $4\text{\AA}$ .

Considérons la fonction  $g(202;20,r)$  (Fig.IV-7d). En dehors de la première coordination, elle présente des distances de corrélations plus grandes que celle dans l'eau pure, un comportement analogue à la fonction de distribution radiale  $g_{00}(r)$  (Fig.IV-4a). Là où cette fonction présente une structure visible, les corrélations dans le verre sont les plus fortes par rapport au liquide et l'eau pure. Celles de cette dernière sont les plus faibles. Les corrélations du verre sont toujours bien marquées jusqu'à une distance plus élevée que celles du liquide qui disparaissent à partir d'une valeur de  $r$  voisine de  $4.4\text{\AA}$ . Le sommet en  $r$  égal à  $2.8\text{\AA}$  et le minimum très profond à  $3.35\text{\AA}$  (Fig.IV-7c) indiquent un angle moyen  $\chi$  respectivement inférieur à  $\pi/4$  et supérieur à  $\pi/4$ . Etant donné que les deux positions appartiennent à la première coordination relative à la molécule centrale, nous pouvons observer à la plus courte distance ( $r=2.8\text{\AA}$ ) les molécules en configurations de liaisons hydrogène du type donneur et à la plus grande distance ( $r=3.35\text{\AA}$ ) celles du type accepteur. La fonction  $g(202;20,r)$  est globalement plus structurée dans la solution que dans l'eau pure; ceci indique encore une fois le rôle des ions dans l'orientation des molécules d'eau.

## b- corrélations angulaires eau-ions

Le premier pic de la fonction de distribution de paire eau-ion peut être considéré comme représentatif du voisinage de première hydratation d'un ion qu'on appelle pour simplifier "première sphère d'hydratation". Un pic intense et étroit suggère une 'forte' hydratation. Il semble que ceci dépende de la taille de l'ion considéré<sup>(4)</sup>. Quand celle-ci augmente l'effet d'hydratation défini par l'intensité du pic devient de plus en plus faible.

La fonction de distribution angulaire à travers le domaine de première sphère d'hydratation peut être caractérisée par la distribution de probabilité  $P(\alpha)$  de l'angle  $\alpha$  égal à  $\theta$  ou à  $\chi$  précédemment définis. Cette fois le premier angle est formé par le dipôle  $\underline{u}$  de la molécule d'eau et le rayon vecteur  $\underline{r}$  ion-oxygène (Fig.IV-9b). Nous calculons les probabilités  $P(\theta)$  et  $P(\chi)$  dans le domaine de la première hydratation défini par  $[0, r_{Cl}]$  et  $[0, r_{Li}]$  où  $r_{Cl}$  et  $r_{Li}$  sont les premiers minima des fonctions de distribution de paire<sup>(7)</sup> respectivement  $g_{ClO}(r)$  et  $g_{LiO}(r)$  respectivement suivant leur sommet principal. En observant les résultats graphiques (Fig.IV-8), nous remarquons qu'il n'existe pas une différence importante entre les pics des fonctions de distribution de probabilité pour les deux états du système. Ceci est cohérent avec les corrélations eau-ions (Fig.IV-5a) à la première coordination. Près du chlore  $P(\theta)$  présente près du chlore deux maximums respectivement en  $\theta_1$  égale à  $70^\circ$  et  $\theta_2$  égale à  $130^\circ$ . Le pic correspondant au verre est plus intense. Le maximum de  $P(\chi)$  correspond visiblement à une valeur nulle de  $\chi$  montrant que la molécule d'eau de configuration défini par  $(\theta, \chi)$  se trouve dans le même plan que celui de Cl-O-H. La liaison O-H forme un petit angle voisin de  $15^\circ$  avec le vecteur Cl—O. Pour des solutions plus concentrées, des simulations précédentes en dynamique moléculaire (MD)<sup>(5,6)</sup> donnent un angle  $\theta$  de valeur inférieure et ne donnent pas de valeur concernant l'angle  $\chi$ . Ceci indique que le résultat obtenu est qualitativement bon. La valeur  $\theta$  correspondant à ce résultat est plus grande étant donnée que notre solution est plus diluée. En ce qui concerne  $\theta_2$ , nous pensons que cela correspond aux molécules d'eau à la limite du domaine d'hydratation précédemment définie.

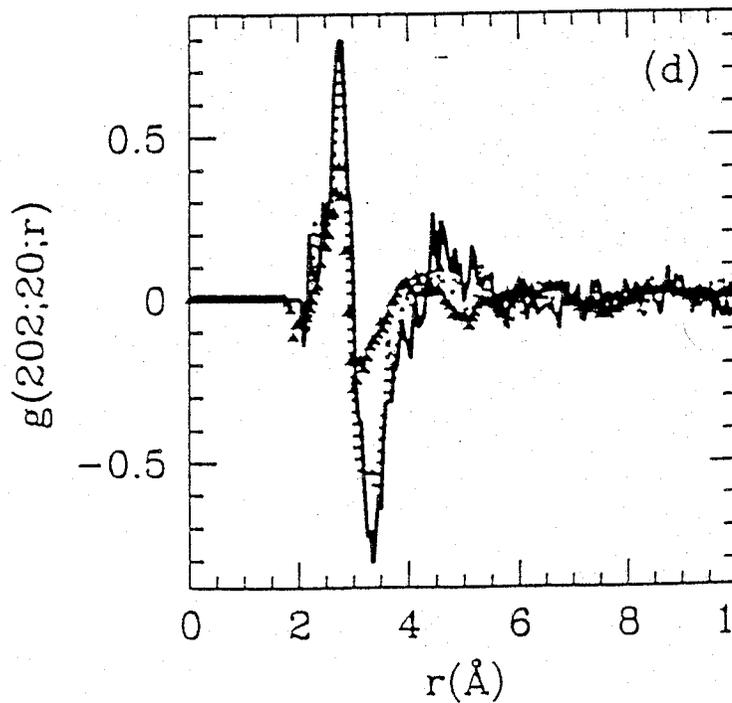
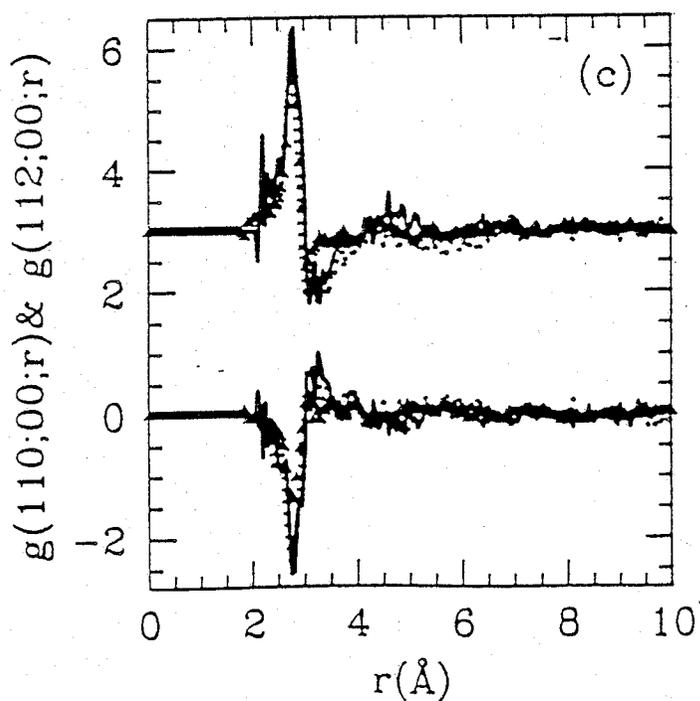
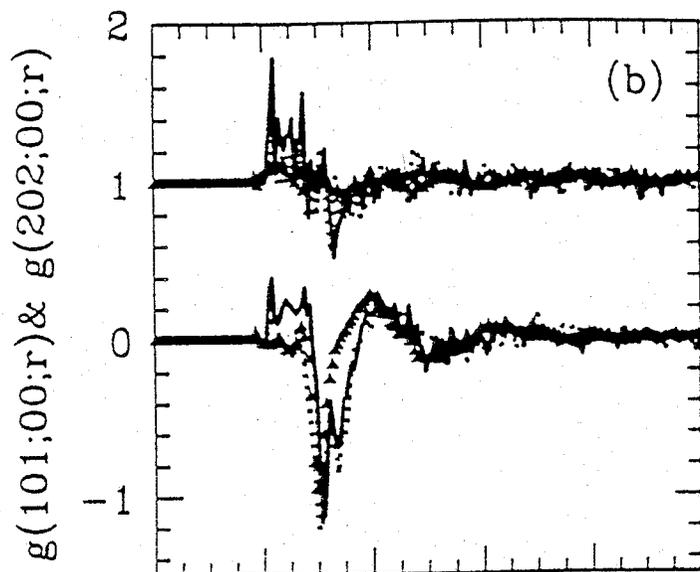
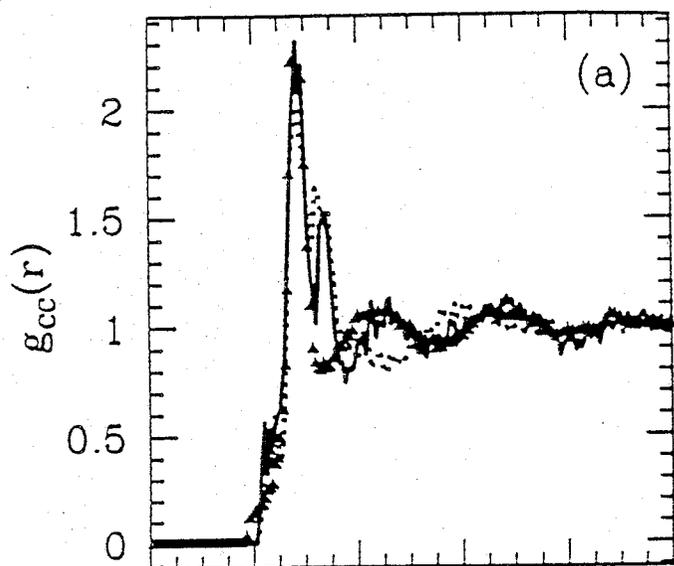
Près du lithium, les probabilités  $P(\theta)$  et  $P(\chi)$  possèdent respectivement un maximum à l'angle  $\theta$  de  $115^\circ$  et  $\chi$  de  $90^\circ$  montrant ainsi une configuration de plan moléculaire perpendiculaire à Li—O-H avec le dipôle de l'eau pointant en s'éloignant de l'ion lithium<sup>(7)</sup>. Cette fois aussi le résultat pour  $P(\theta)$  est en accord avec celui de la simulation MD<sup>(5,6)</sup> précédemment cité. Nous rappelons d'ailleurs pour l'ion lithium que dans la présente simulation les interactions Li-O et Li-H sont essentiellement contrôlées par les contraintes de sphères dures. Ainsi les résultats obtenus des propriétés orientationnelles des molécules d'eau indiquent que les distances au contact ont été judicieusement choisies.

### III-4 Discussion sur le rôle des ions et de la température

Des structures orientationnelles peuvent être étudiées en observant les fonctions de corrélation angulaires. Les positions des pics de  $g(101;00,r)$  de la solution sont décalées vers de plus grandes valeurs de  $r$  par rapport à l'eau pure. La présence des ions provoque donc un réarrangement du réseau moléculaire. Les fonctions  $g(110;00,r)$  et  $g(112;00,r)$  de l'électrolyte présentent des pics très accentués aux premières distances de coordinations. La structure pour le verre est plus marquée que dans le liquide dans la fonction  $g(112;00,r)$ . Cet ordre continue à être observé jusqu'à des valeurs de la distance  $r$  plus grandes que  $2.85\text{\AA}$ . Le système se structure mieux quand la température diminue. Le calcul du facteur  $g$  pour déterminer la constante diélectrique de la solution<sup>(8)</sup> est difficile car  $g(110;00,r)$  comporte beaucoup de bruit à partir de  $r$  supérieure à  $4\text{\AA}$ . A cause du minimum plus profond en  $r$  égale à  $2.8\text{\AA}$ , nous pouvons déjà suggérer que ce facteur sera plus élevé dans la solution que dans l'eau pure.

Nous pouvons conclure en disant que les résultats de cette section confirment et complètent celles obtenus dans l'étude précédente sur les corrélations radiales. L'effet de la température ainsi que la présence des ions influencent fortement dans l'organisation structurale de la solution. Nous avons observé dans le premier cas que la solution se structure mieux quand elle passe du liquide au verre. L'étude des corrélations angulaires suggère que la structure du réseau de liaison hydrogénique qui est brisée dans la solution liquide se reconstitue à l'état vitreux.

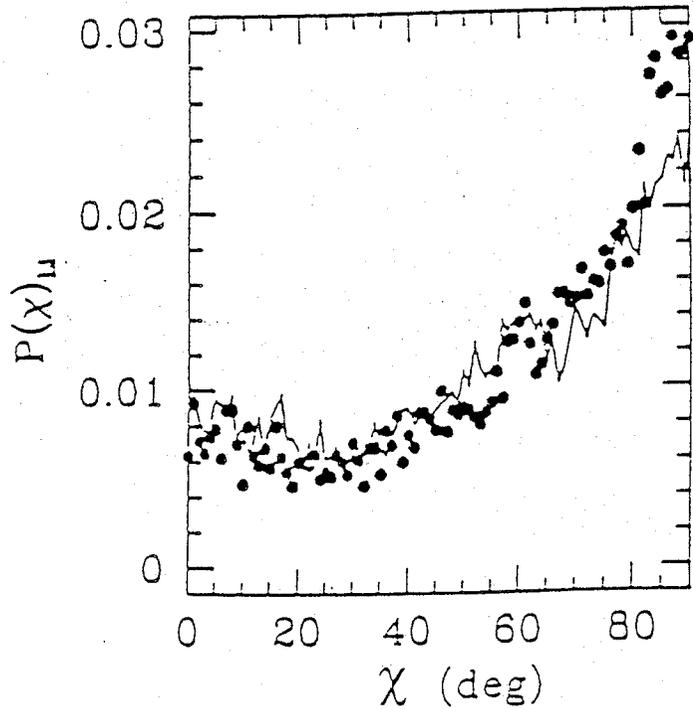
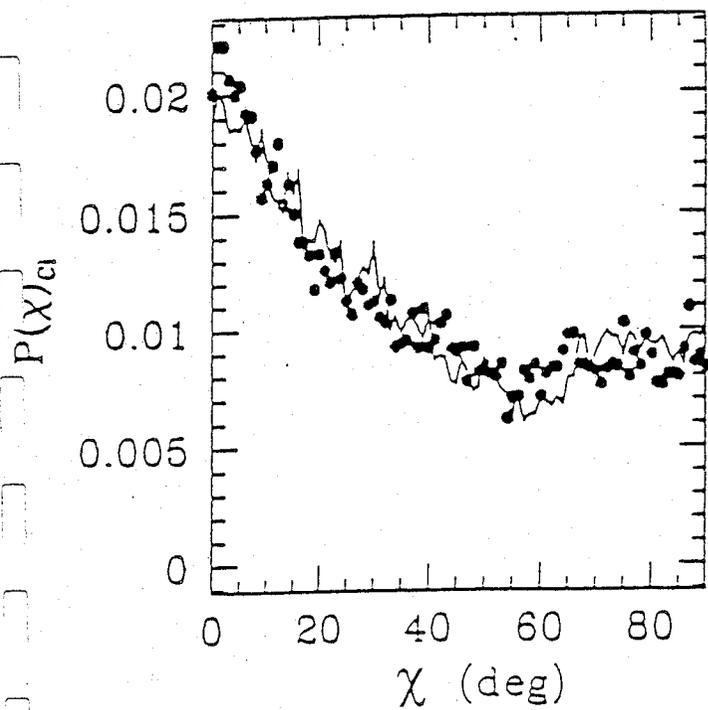
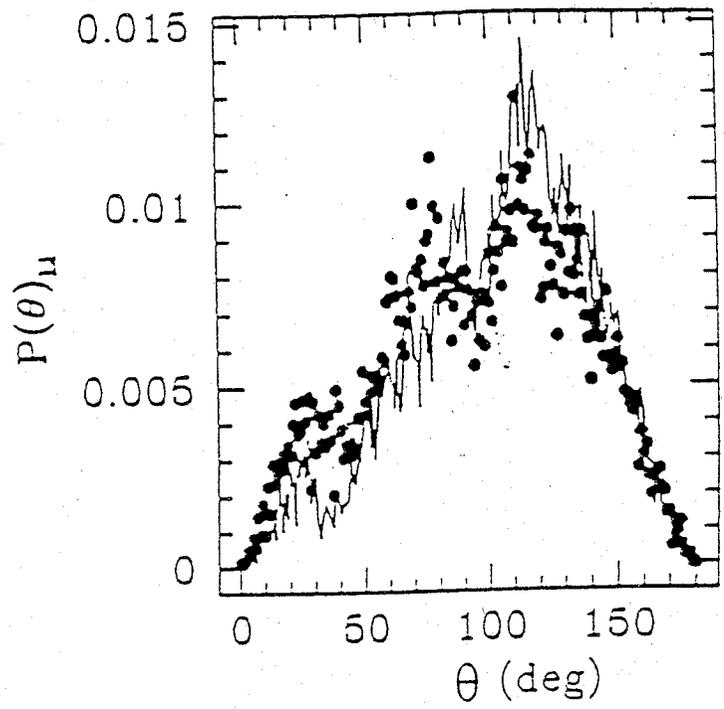
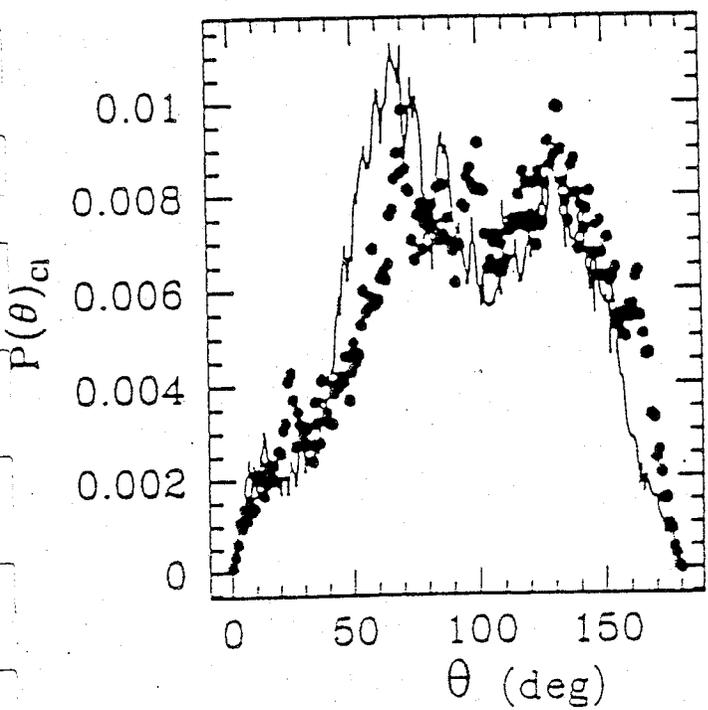
Fig.IV-7  
 Solution LiCl, 6H<sub>2</sub>O/Eau pure



Représentation des six premiers coefficients angulaires (a, b, c,d)

- Verre
- Liquide
- ▲▲▲ Eau pure

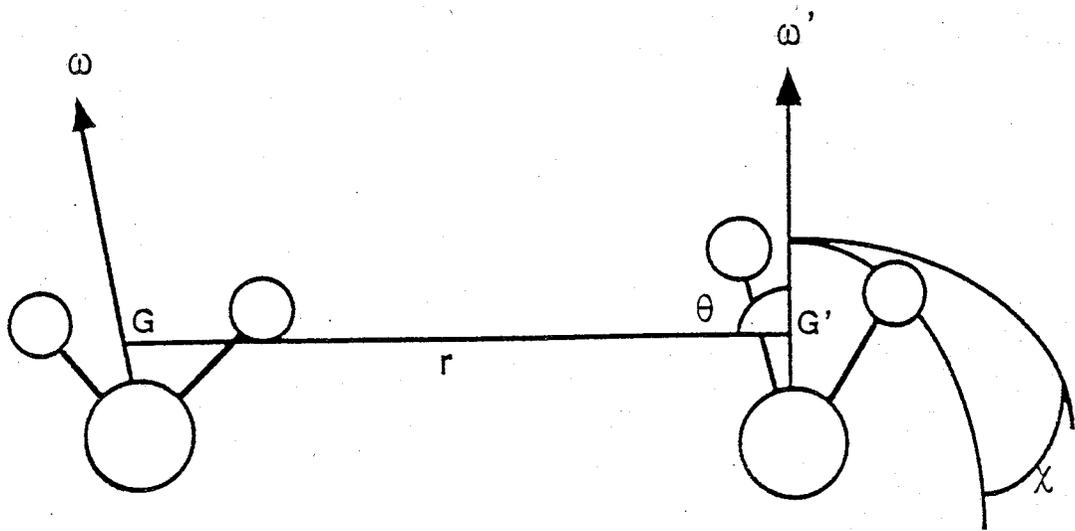
Fig.IV-8  
 Solution LiCl,6H<sub>2</sub>O : probabilité P( $\theta$ ), P( $\chi$ )



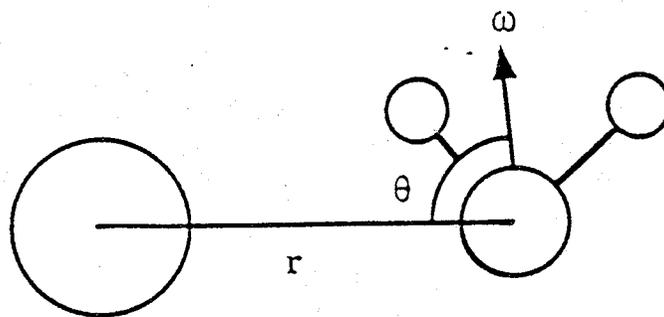
Représentation des probabilités correspondant à la première hydratation Ion - Eau :

- Verre
- Liquide

Fig.IV-9



(a)



(b)

- Schéma montrant : (a) deux molécules d'eau distancées de  $r$ , respectivement de centre de masse  $G$  et  $G'$  et de vecteur directeur  $\omega$ ,  $\omega'$ , l'angle  $\theta$  et l'angle de déclinaison  $\chi$  et représenté pour l'une des molécules, (b) un ion ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) à une distance  $r$  de l'oxygène d'une molécule d'eau.

## IV- Conclusion

Nous avons eu la possibilité à l'aide de la méthode RMC de faire une étude détaillée des corrélations de paire molécule-molécule d'eau ou ion-molécule. Ces dernières sont décrites à l'aide des fonctions de distribution radiales (FDR) partant simplement d'un système de modèle géométrique et d'un nombre limité de données expérimentales issues de la technique de diffractions neutroniques. Nous avons observé tout d'abord le rôle des ions en comparant la solution avec l'eau pure à la température ambiante et ensuite l'influence des états thermodynamiques liquide/verre sur les fonctions de distributions (FDR) décrivant l'électrolyte. La détermination de certains nombres de coordination montre que l'environnement locale d'une molécule d'eau diffère dans la solution par rapport au cas de l'eau pure. Les nombres de coordination ion-eau sont qualitativement en bon accord avec les résultats de simulation MD et expérimentaux disponibles<sup>(5,6)</sup>.

Utilisant les configurations générées par RMC, des fonctions de corrélations angulaires sont calculées. Celles-ci analysées permettent de décrire les orientations mutuelles des molécules du système dans ses différents états et en comparaison à l'eau pure à la température ambiante. Les résultats présentés dans cette section confirment et complètent celles qui ont été obtenus dans l'étude des corrélations radiales du système dans la section précédente et aussi celle entreprise dans des travaux expérimentaux<sup>(1, 2)</sup>. En effet la reconstitution du réseau des liaisons hydrogène au passage de l'électrolyte de l'état liquide à l'état vitreux quand la température diminue est mise en évidence par nos résultats. Des structures bien marquées sont observées dans le verre à des échelles allant des moyennes jusqu'aux grandes distances. L'étude du comportement des molécules d'eau près des ions aboutit à des résultats cohérents avec la tendance montrée par les fonctions de distributions de paire indiquant un petit angle Cl — O-H au voisinage de Cl<sup>-</sup>. Près de Li<sup>+</sup> la molécule d'eau pointe son dipôle en partant de cette ion. L'angle  $\chi$  défini par rapport au plan ion-oxygène /dipôle  $\underline{\omega}$  est petit autour du chlore et de valeur voisine de 90° autour du lithium. Ces résultats sont aussi en accord qualitatif avec ceux des études en simulation MD mais pour des solutions plus concentrées<sup>(5,6)</sup>.

Les renseignements que nous avons sur le système ne sont que partiels pour juger du niveau de la qualité des résultats obtenus en utilisant la technique de RMC et ceci pour trois raisons :

- nous ne disposons tout d'abord que de quatre fonctions de distributions partielles pour un nombre de dix fonctions inconnues de distributions de paire radiales (FDR) correspondant à quatre espèces atomiques constituant le système.

- les configurations générées par RMC ne sont pas uniques mais simplement équivalentes car compatibles avec les données expérimentales utilisées. Elles sont généralement plus désordonnées que celles obtenues dans les mêmes conditions thermodynamiques par d'autres types de simulations.

- reposant essentiellement sur les données expérimentales, la RMC est sensible aux détails des courbes issues de ces données.

Ainsi nos résultats sont certainement perfectibles si les conditions citées au-dessus peuvent être améliorées. Cela n'a pas empêché d'obtenir des résultats qualitativement cohérents et relativement satisfaisants permettant de traiter au maximum l'aspect détaillé des états du système.

Néanmoins, nous pouvons penser que des configurations générées par RMC donnent des fonctions de distribution radiales eau-eau et chlore-eau en bon accord avec le système réel grâce à la bonne qualité de mesure des fonctions de structure expérimentales  $G_{XX}(r)$ ,  $G_{XH}(r)$ ,  $G_{HH}(r)$ ,  $G_{Cl\alpha}(r)$  et au modèle réaliste de la molécule d'eau. Les corrélations lithium-eau sont qualitativement correctes à des distances faibles dues à un choix judicieux des distances au contact  $\sigma_{Li\beta}$  ( $\beta=O,H$ ).

Les fonctions de corrélations orientationnelles  $g(l_1, l_2, l; n_1, n_2; r)$  comportent plus de bruit que  $g_{OO}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$ ,  $g_{HH}(r)$  du fait que l'on dispose de moins de statistique ces dernières. Les résultats ainsi obtenus sont cohérents avec celles observés dans les fonctions de distributions radiales montrant aussi que le verre a des structures marquées jusqu'à une distance de 8Å.

Se basant sur les données expérimentales disponibles, la méthode de simulation a bien reproduit les faits résultants du réseau de liaisons hydrogène dans l'eau pure et retrouvé dans le verre. En absence de charges, le rôle des ions est aussi observé, montrant clairement qu'il est pris en compte par RMC. Nous ne pouvons pas déterminer les grandeurs thermodynamiques comme l'énergie interne et les autres quantités qui en dérivent telles que la pression. Cette méthode de simulation telle que nous la connaissons ne permet pas non plus de calculer les propriétés dynamiques du système. Ces deux points représentent les plus importantes limites de Monte Carlo Inverse.

## Références :

- (1) J.F.Jal, K. Soper, P. Carmona, J. Dupuy, 1991, J. Phys. Cond. Matter (3) 551-567.
- (2) B.Prével, J.F. Jal, J. Dupuy-Philon, A.K. Soper, 1995, J. Chem. Phys., 103, 1886
- (3) R.L. McGreevy, M.A. Howe and J.D. Wicks , RMCA Version 3, 'A General Purpose Reverse Monte Carlo Code', Oct. 1993.
- (4) M.-C. Bellissent-Funel and G.W. Neilson , "The Physics and Chemistry of Aqueous Ionic Solutions". series C: Math. And Phys. Sciences Vol.205, ISBN 90-277-253469.
- (5) Ph.Bopp, I.Okada, H.Ohtaki and K. Heinzinger, 1985, Z.Naturforsch., 40a,116.
- (6) K.Tanaka, N. Ogita, Y.Tamura, I.Okada, H.Ohtaki, G.Pálinskás, E.Spohr and K.Heinzinger, 1987, Z.Naturforsch., 42a, 29
- (7) M.Kotbi, H.Xu, Molecular Physics, 1998, Vol. 98, No 2, 373-384
- (8) H.Xu, M.Kotbi, 1996, Phys. Chem. Letters, 248, 89-94.
- (9) B.Prével, "Relations entre les propriétés dynamiques et description structurale déterminées par la diffusion neutronique, dans l'électrolyte aqueux LiCl, RH<sub>2</sub>O apte à former un verre", Doctorat de l'université UCB Lyon 1, Sep. 1993.

## **Conclusions**

Ce travail nous a permis de nous familiariser avec la méthode de simulation Monte Carlo Inverse par une modélisation structurale de l'électrolyte aqueux  $\text{LiCl}_6\text{H}_2\text{O}$ .

En s'appuyant sur quatre fonctions de corrélations partielles  $G_{XX}$ ,  $G_{XH}$ ,  $G_{HH}$ ,  $G_{Cl\alpha}$  obtenues par diffraction neutronique et sur des contraintes de coordination et de volumes exclus, des configurations à trois dimensions du système compatibles avec les données expérimentales sont réalisées par RMC. Des renseignements détaillés sur les propriétés structurales du système sont obtenus grâce à notre simulation. Par exemple, les fonctions de distribution de paire radiales sont calculées, et les propriétés structurales telles que les nombres de coordination ainsi que les distances de corrélations sont déterminées permettant de comparer les différents états de l'électrolyte aqueux par rapport à l'eau pure.

Les corrélations radiales du type eau-eau et eau-ions ( $g_{OO}$ ,  $g_{OH}$ ,  $g_{HH}$ ) ( $g_{Cl\beta}$ ,  $g_{Li\beta}$ ;  $\beta = O, H$ ) sont obtenues par RMC. Tout d'abord nous avons pu vérifier qu'il n'y a aucun changement dans la molécule d'eau et le système est mieux structuré quand la température diminue. En plus de l'effet de la température, le rôle des ions dans le changement des propriétés structurales a été bien observé. A température ambiante, le rôle des ions se manifeste clairement dans la fonction  $g_{OO}(r)$ , dont le premier pic dans la solution est moins bien défini que dans l'eau pure, et dont la structure à moyenne distance, apparente dans l'eau pure, ne l'est plus dans la solution. Pour le rôle de la température,  $g_{OO}(r)$  de la solution vitreuse retrouve globalement sa structure dans l'eau ambiante. Les corrélations ions-eau sont aussi plus structurées pour l'état vitreux que pour l'état liquide de la solution.

Afin d'analyser les corrélations angulaires des molécules d'eau, à l'aide des configurations convergées, des coefficients sont calculés dans le développement de la fonction de distribution de paire moléculaire en harmoniques sphériques généralisées. Après examen de ces coefficients nous avons tiré les résultats principaux :

- l'eau pure : les résultats RMC sont en accord semi-quantitatif avec des résultats numériques obtenus indépendamment, qui sont basés sur un traitement numérique de fonctions de distribution de paire radiales expérimentales.
- l'électrolyte aqueux : en comparant les deux états de la solution par rapport à l'eau pure nous avons confirmé les résultats trouvés dans l'étude des corrélations radiales du système.

- Certains artéfacts des résultats RMC sont observés, notamment l'existence pour  $g_{OO}(r)$  d'un petit pic secondaire au voisinage du pic principal. Nous avons jugé que cela peut être dû au fait qu'on ne possède que quatre courbes de données expérimentales par rapport au nombre effectif de corrélations indépendantes (dix  $g_{ij}$  avec  $i,j = O, H, Cl, Li$ ). En vue d'améliorer les résultats obtenus par la méthode de simulation nous avons procédé aux opérations suivantes :

- permutation chlore-oxygène : pour éliminer le pic artificiel accompagnant le premier sommet  $g_{OO}$ , dans une configuration convergente, les atomes de chlores sont permutés avec les atomes d'oxygènes associés aux hydrogènes correspondants. Après le processus de convergence, les partielles RMC sont moins concordantes avec les données expérimentales qu'avant cette permutation, malgré une amélioration de la première coordination de la fonction de distribution de paire  $g_{OO}(r)$ , le prépic de celle-ci devenant moins visible.

- introduction d'une contrainte représentée par un potentiel d'interaction de Coulomb : les résultats obtenus montrent que la convergence est moins bonne par rapport aux courbes expérimentales. Nous notons que les fonctions  $g_{ij}(r)$  sont qualitativement correctes, notamment, l'artéfact dans  $g_{OO}(r)$  disparaît.

En résumé la méthode RMC a permis d'explorer un certain nombre de caractéristiques structurales de notre système. Certains artefacts sont apparus dans les résultats calculés (notamment  $g_{OO}(r)$  qui sont des structures artificielles de ces courbes montrant l'une des limites de cette simulation. Pour y remédier on doit disposer d'encore plus de données expérimentales ou d'un potentiel d'interactions, réaliste et bien adapté aux conditions expérimentales.