

M/541.3-28/c3

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

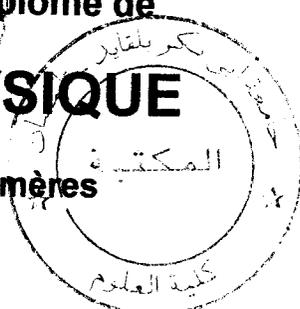
Université Abou Bakr Belkaïd –Tlemcen
Faculté des Sciences
Département de Physique



Inscrit :
Date : 11 AVR. 2012
Code : 1011

Présentée pour obtenir le Diplôme de
MAGISTER en PHYSIQUE

Option : Physique des Polymères



PAR

Mohammed HABCHI

Sur le thème

Inscrit Sous le N° :
Date le : 16 JAN. 2015
Code : 499

**Contrainte Supplémentaire de Potentiel dans une
Simulation Monte Carlo Inverse
Pour l'Etude de
l'Electrolyte Aqueux LiCl-6H₂O à l'Etat Vitreux**

Devant le jury :

M ^r Smain KHALDI	Maître de Conférence, U.A.B, Tlemcen	Président
M ^{lle} Amina NEGADI	Maître de Conférence, U.A.B, Tlemcen	Examineur
M ^r Abdelhamid BENSAFI	Chargé de Cours, U.A.B, Tlemcen	Examineur
M ^r Abdelhamid SARI	Chargé de Cours, U.A.B, Tlemcen	Examineur
	Directeur de Thèse	
M ^r Mohamed KOTBI	Maître de Conférence, U.A.B, Tlemcen	
	Co-directeur	
M ^r Abdelhak BOUSSAID	Chargé de Cours U.A.B, Tlemcen	



Remerciements

« Louange à "Allah" le tout Puissant ... »

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à mon Directeur de thèse, Monsieur le Maître de conférence Mohammed KOTBI, pour ses conseils précieux et Attentionnés, ses compétences scientifiques qui m'ont beaucoup aidée pour l'élaboration de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont aussi à mon co-encadreur, Monsieur Abdelhak BOUSSAÏD, Chargé de cours, pour toute l'aide qui m'a apporté au cours de la réalisation de ce travail, pour sa patience et sa gentillesse.

À Monsieur le Maître de conférence Smain KHALDI, responsable de la poste graduation de physique des polymères, j'adresse l'expression de mon grand respect, le remerciant pour avoir accepté de présider le jury de ma présente thèse.

À Monsieur Abdelhamid BENSAFI, Chargé de cours, j'adresse l'expression de mon grand respect et ma profonde gratitude, le remerciant pour ses conseils utiles et constructifs, ainsi que pour avoir accepté d'être examinateur de ma présente thèse.

Je suis honoré d'adresser mes remerciements les plus sincères à Mademoiselle Amina NEGADI, Maître de conférence, d'avoir accepté d'être examinateur de mon présent travail.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Abdelhamid SARI, Chargé de cours, qui a bien voulu m'honorer en examinant ma présente thèse.

Dédicaces

À mes très chers parents
pour leurs
Conseils Constructifs et Encourageants

À mes très chers frères
pour leurs
Soutient Morale

À tous ceux qui utilisent la *Science*
Pour le
Bien et la Prospérité des Humains

À la mémoire de notre très cher
Ami et Frère
Belaribi Mohammed

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Théorie ou expérience?.....	2
Objectifs et motivations.....	5
Références introduction générale.....	7

CHAPITRE I: Concepts Généraux

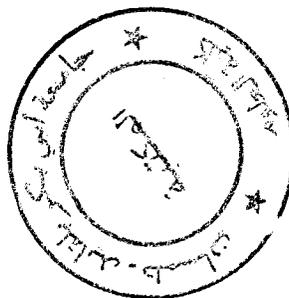
I- RAPPELS DE LA MECANIQUE STATISTIQUE.....	9
I-1 Densité de particules et fonction de distribution.....	9
I-2 Fonction de distribution réduite.....	12
I-3 Liens avec la thermodynamique.....	13
a- Energie interne.....	13
b- Pression.....	15
II- CORRELATIONS ANGULAIRES DANS UN SYSTEME MOLECULAIRE.....	16
III MODELES DE POTENTIELS D'INTERACTIONS INTERATOMIQUES.....	18
III-1 Systèmes de particules neutres.....	18
a- le modèle de sphère dures.....	19
b- Potentiel de Lenard-Jones.....	20
III-2 Systèmes comportant des charges.....	20
a- Modèle de sphères dures chargées.....	20
b- Modèle d'interaction à longue portée.....	20
c- Modèle d'interaction semi- empirique.....	21
IV ELECTROLYTES.....	21
IV-1 Théorie de Debye-Hückel.....	23
IV-2 Confrontation de la théorie de Debye-Hückel avec l'expérience.....	27
Références chapitre I.....	28

CHAPITRE II: Les Simulations Classiques et La Simulation RMC

I- METHODES CLASSIQUES DE SIMULATION.....	30
I-1 Dynamique Moléculaire (DM).....	31
a- principe.....	32
I-2 Monte Carlo Metropolis (MMC).....	32
a- Algorithme.....	32
II- METHODE DE MONTE CARLO INVERSE (RMC).....	34
II-1 Système Microscopique.....	34
II-2 Principe de base.....	35
III- APPLICATION DE RMC.....	37
III-1 Les données expérimentale.....	37

III-2 Contraintes géométriques correspondant à des critères physiques.....	39
II-3 Intérêt et limitation de la méthode.....	40
Références chapitre II.....	42
<u>CHAPITRE III: Diffusion Neutronique et Propriétés Structurales</u>	
I- DIFFUSION NEUTRONIQUE.....	45
I-1 Facteur de structure et diffusion neutronique.....	45
a- Système à un seul composant.....	45
b- Système à plusieurs composants.....	51
c- Système à deux composants.....	52
II- L'EXPERIENCE DE DIFFUSION NEUTRONIQUE.....	54
Références chapitre III.....	57
<u>CHAPITRE IV: Présentation du Système Etudié et La Simulation RMC</u>	
I- PRESETATION DU SYSTEME ETUDIE.....	59
II- SIMULATION RMC.....	61
II-1 Caractérisation structurale.....	61
a- résultats expérimentaux.....	61
b- paramètres structuraux et système microscopique de RMC.....	63
c- Déroulement de la simulation.....	64
Références chapitre VI.....	67
<u>CHAPITRE V: Résultats et Discussions</u>	
A-SIMULATION RMC SANS CONTRAINTE SUPPLEMENTAIRE.....	69
I- CORRELATIONS RADIALES.....	69
I-1 Corrélations Partielles.....	69
I-2 corrélations radiales de paire.....	72
a- corrélations eau-eau.....	72
b- corrélations eau-ion.....	74
c- corrélations ions-ions.....	75
B-SIMULATION RMC AVEC CONTRAINTE SUPPLEMENTAIRE.....	78
I- TEST DE LA PROCEDURE PAR UN POTENTIEL DEJA UTILISE EN (MD).....	78
II- INTRODUCTION DU POTENTIEL PROPOSE.....	84
II-1 Corrélations Radiales.....	85
a- Corrélations Partielles.....	85
b- Corrélations radiales de Paire.....	88
II-2 Corrélations Angulaires.....	94
Références chapitre V.....	102
<u>CONCLUSIONS</u>	
Références conclusions.....	107

Introduction Générale



Les sciences physiques étaient toujours caractérisées par un partage entre la théorie et l'expérience. Dans le cas de l'expérience, un système est soumis à certaines mesures qui donnent des résultats exprimés sous forme numérique. En théorie, un modèle du système est construit, généralement sous forme d'un ensemble d'équations mathématiques; la validité du modèle repose sur son habilité à décrire l'évolution du système dans des cas bien précis introduisant généralement un grand nombre de simplifications indispensables pour rendre les problèmes solubles.

L'avènement des super-ordinateurs au cours des dernières décades a modifié ce schéma en introduisant un nouvel élément précisément entre la théorie et l'expérience : la simulation par ordinateurs. Dans une simulation par ordinateur, un modèle est toujours fourni par le théoricien, mais les calculs sont effectués par la machine suivant une recette (l'algorithme, exécuté dans un langage de programmation adéquat). De cette façon, on peut introduire une certaine complexité (mais toujours avec beaucoup de prudence), et ainsi, étudier des systèmes plus réalistes, ouvrant la voie à une grande compréhension des expériences réelles.

THEORIE OU EXPERIENCE ?

La simulation peut être vue comme étant de la théorie et/ou comme étant de l'expérimentation. D'une part on a toujours affaire à des modèles et non pas à des systèmes réels : ce qui suggère de classer la simulation d'une part comme appartenant aux méthodes théoriques sans aucune hésitation; d'autre part la procédure de vérifier la validité d'un modèle par simulation très proche d'une expérience; en effet on effectue un certain nombre d'itérations puis on analyse les résultats obtenus d'une manière analogue à l'expérience.

Les deux points de vue, théorique et expérimental, étant justifiés, la simulation peut constituer ainsi à elle seule une branche de la physique[1].

Nous définissons donc la simulation comme étant l'*expérimentation sur un modèle*. C'est une procédure de recherche scientifique qui consiste à réaliser une reproduction artificielle du phénomène que l'on désire étudier, à observer le comportement de cette reproduction lorsque l'on fait varier expérimentalement les actions que l'on peut exercer sur celle-ci, et à y induire ce qui se passerait dans la réalité sous l'influence d'actions analogues. Deux types de simulations sont généralement utilisés. Le premier se définit par l'impossibilité de recourir à l'expérimentation directe, en raison de considérations morales, d'impératifs temporels, de contraintes budgétaires ou d'obstacles naturels. Pour que l'expérimentation sur le modèle ait une valeur scientifique, il faut évidemment que le modèle constitue une reproduction satisfaisante de la réalité, c'est-à-dire qu'il repose sur des bases théoriques assurées. Le second type de situation où la simulation s'avère efficace est celui où l'on ne dispose pas de bases théoriques solides, et où l'on cherche précisément à élaborer une théorie qui permette de rendre compte de données d'observation grâce aux techniques de simulation; on peut alors définir avec précision les conséquences concrètes des différents modèles théoriques possibles et déterminer lequel fournit l'approximation la plus correcte de la réalité.

Un modèle simulable (ou simulateur) se fonde toujours sur une théorie, c'est-à-dire une description abstraite de certains aspects de la réalité en termes de *concepts* ou de *variables*, et de *relations* ou de *lois*

Les relations prennent le plus souvent la forme de fonctions mathématiques ou logiques; elles décrivent la manière dont certaines variables (appelées causes, variables indépendantes, facteurs exogènes, <<inputs>>) agissant sur d'autres (appelées effets, variables dépendantes,

facteurs endogènes, <<outputs>>). A partir d'une théorie d'un phénomène quelconque, il est généralement possible soit de construire un mécanisme physique ou une maquette dont le fonctionnement présente des analogies avec le déroulement du phénomène tel que la théorie le décrit, soit d'élaborer un modèle abstrait programmable sur ordinateur. La première solution, la plus ancienne, est encore utilisée par les cybernéticiens pour étudier les processus qui concourent à maintenir un état d'équilibre dans un système aux interrelations complexes: stabilité monétaire, adaptation d'un organisme aux milieux. La seconde solution n'a pu apparaître qu'avec l'invention de l'ordinateur, au lendemain de la "seconde guerre mondiale". Elle est la plus aisée à mettre en oeuvre, et la plus répandue dans tous les domaines.

La simulation répond particulièrement bien aux besoins des branches peu formalisées de la science permettant une théorisation par essais et erreurs. Elle présente pour le chercheur une grande valeur heuristique; cette méthode devrait par conséquent favoriser l'apparition et le perfectionnement de théories opératoires[2].

Le développement des méthodes de simulation et l'amélioration des algorithmes de calcul ont permis d'étudier plusieurs types de matériaux, et de systèmes physiques, comme les systèmes auxquels nous nous intéressons, à savoir, les solutions d'électrolytes.

Le système étudié dans le cadre de cette thèse, est une solution d'électrolytes (chlorure de lithium) $\text{LiCl-RH}_2\text{O}$ de concentration $R=$ six molécules d'eau pour une molécule du composé[3]. Nous proposons d'observer sa structure en utilisant la nouvelle technique de simulation appelée méthode de Monte Carlo Inverse[4] qui se base sur les données expérimentales[5,6] tout en introduisant une contrainte supplémentaire de potentiel, dont le but principal est d'améliorer les résultats de RMC sans contrainte supplémentaire.

L'une des caractéristiques du LiCl en solution, donnant un grand intérêt en physique de l'état de la matière, est la formation d'un verre sans cristallisation en diminuant sa température. Ce système justifie une analyse théorique en complément des données expérimentales.

OBJECTIFS ET MOTIVATIONS

Par une modélisation structurale, nous étudions l'électrolyte aqueux de type LiCl-6H₂O. Ce système présente la propriété de former un verre en passant par l'état liquide métastable surfondu quand la température diminue. La méthode de simulation utilisée de Monte Carlo Inverse (RMC) présente l'intérêt de pouvoir être appliquée sans que les interactions interatomiques et intermoléculaires soient spécifiées. En revanche, elle s'appuie sur les données expérimentales disponibles et certains critères géométriques locaux. Au lieu de minimiser le terme en potentiel comme dans le cas des méthodes classiques (MD, MC), on minimise un paramètre χ^2 représentant la différence entre les fonctions de structure calculées et celles de l'expérience obtenues par la technique de diffusion de neutrons ou RX. Afin d'améliorer les résultats obtenus en RMC dans des travaux précédents[3], nous pouvons introduire comme contrainte supplémentaire un modèle de potentiel d'interaction avec un poids w . Nous étudions l'électrolyte aqueux LiCl-6H₂O à l'état vitreux, température 120K, en utilisant quatre fonctions de distribution partielles expérimentales. A l'aide des fonctions de distribution calculées, nous pouvons observer les corrélations radiales et angulaires, et à travers les résultats obtenus nous espérons montrer une bonne amélioration par rapport aux travaux antérieurs, et par conséquent ce travail peut constituer un test pour les simulations classiques : Monte Carlo (MC) et Dynamique Moléculaire (MD).

Le thème du présent travail est : contrainte supplémentaire de potentiel dans une simulation Monte Carlo Inverse (RMC), pour l'étude de

la solution d'électrolytes $\text{LiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à l'état vitreux, notre but étant d'améliorer les propriétés structurales obtenues par RMC. Il est constitué de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre nous avons jugé bon de passer en revue quelques concepts généraux concernant l'étude des liquides.

Dans le second chapitre nous passons en revue les méthodes de simulation classiques, la simulation Monte Carlo Inverse : algorithme, application, avantages et inconvénients.

Dans le troisième chapitre nous proposons un survol rapide de l'expérience de diffusion neutronique, qui représente la source de nos résultats expérimentaux, ainsi qu'un bref rappel sur les calculs des propriétés structurales; facteurs de structure, fonctions de distributions partielles et de paire.

Le quatrième chapitre, est réservé à la présentation du système étudié, et au déroulement de la simulation RMC appliquée sur le système physique en question.

Le dernier chapitre sera consacré aux résultats obtenus lors des simulations RMC avec contrainte supplémentaire de potentiel, ainsi qu'à la comparaison à ceux obtenus dans les travaux précédents, et aux différentes conclusions que l'on peut tirer.

REFERENCES INTRODUCTION GENERALE:

- [1] D. F. R. Amazigh, Thèse, "Etude d'un Système de Lennard-Jones Amorphe par Simulation de Dynamique Moléculaire", Magister, (1998).
- [2] Encyclopaedia, universalis, version 4.0, (1997).
- [3] M. Kotbi, Thèse, "Etude Structurale d'une solution Aqueuse de Chlorure de Lithium $\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC)", Doctorat d'Etat, (1999).
- [4] R. L. Mc Greevy, M. A. Howe, J. D. Wicks, RMCA Version 3, (1993).
- [5] J. F. Jal, A. K. Soper, P. Carmona, J. Dupuy, J. Phys.:Condens. Matter 3, 551-567, (1991).
- [6] B. Prével, Thèse, "Relations entre les propriétés dynamiques et description structurale déterminées par la diffusion neutronique, dans l'électrolyte aqueux $\text{LiCl} \cdot \text{RH}_2\text{O}$ apte à former un verre", Doctorat de l'université UCB Lyon 1, (1993).

Chapitre I

Concepts Généraux

L'objectif initial de l'étude théorique d'un système physique est la détermination de ces propriétés structurales, et dynamiques correspondant à son état thermodynamique et de donner des interprétations physiques de leurs dépendances aux interactions inter/intramoléculaires. L'étude des propriétés des liquides se fait par des mesures à l'échelle microscopique ou macroscopique. Les premières dépendent fortement de la méthode d'approximation du modèle de potentiel d'interaction utilisé. Les autres dépendent de la technique et de la précision de mesure renseignant directement sur les propriétés étudiées. Pour la description du système, les deux cas sont complémentaires.

La compréhension du comportement macroscopique est extrêmement liée au comportement microscopique, dans lequel la description se fait en terme de corrélations intra-atomique et/ou intermoléculaire. Devant cette situation nous préférons faire un survol rapide sur les notions de base servant à l'étude de l'état liquide.

I. Rappels de la Mécanique Statistique

I. 1. Densité de particules et fonction de distribution

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

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

où h est la constante de Planck et $N!$ résulte de l'hypothèse de l'indiscernabilité des particules[1] 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 :

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

on peut exprimer alors l'énergie libre[2]

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

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 potentielle :

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

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 :

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

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

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

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 :

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

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 :

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

et

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

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.

I. 2. Fonction de distribution réduite

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

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

Pour l'étude de certaines propriétés thermodynamiques les fonctions de distribution de particules d'ordre les moins élevées sont suffisantes pour calculer l'équation d'état du système[2]. On a comme par ailleurs :

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

- **gaz parfait** : $\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = (N/V)(N-1)/V = \rho^2 (1 - N^{-1}) \approx \rho^2$ (I-10b)

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

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

et pour un système supposé homogène cette relation devient :

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

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

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

ou

$$H(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \left[\frac{\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) - \rho^2}{\rho^2} \right] = G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) - 1 \quad (\text{I-11c})$$

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

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

ou

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

$G(r)$ 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.

I. 3. Liens avec la thermodynamique

a. Energie 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

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

$$= \left[\frac{N(N-1)}{2} \right] \int v_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \left\{ \frac{d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)]}{Z_N(V, T)} \right\}$$

$$= \left(\frac{N^2}{2V^2} \right) \int v(\mathbf{r}_{12}) G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (I-14a)$$

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

$$U_{ex} = \left(\frac{N^2}{2V} \right) \int v(\mathbf{r}_{12}) G^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r} \quad (I-14b)$$

s'écrivant pour le cas isotrope :

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

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.

b. Pression

On écrit l'équation de Clausius pour N particules

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

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

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

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

$$\langle V(\mathbf{r}^N) \rangle_t \xrightarrow{t \rightarrow \infty} -3Nk_B T \quad (\text{I-15b})$$

$$= \langle V_{\text{int}}(\mathbf{r}^N) \rangle - 3pV \quad (\text{I-15c})$$

il revient à écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\beta p}{\rho} &= 1 + (\beta/3N) \langle V_{\text{int}}(\mathbf{r}^N) \rangle \\ \frac{\beta p}{\rho} &= 1 + \left[\frac{\beta}{3N Z_N(V, T)} \right] \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta V(\mathbf{r}^N)] \left\{ \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}_{ij}) \right\} \\ &= 1 + \left(\frac{\beta}{3N} \right) \left\{ (1/2) \sum_{i \neq j}^N \sum_{i \neq j}^{-1} Z_N^{-1}(V, T) \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)] \mathbf{r}_{ij} \cdot \nabla_{ij} v(\mathbf{r}_{ij}) \right\} \quad (\text{I-16a}) \end{aligned}$$

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

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

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. 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 :

$$G^{(2)}(R, R', \omega, \omega') = (8\pi^2 / \rho)^2 \langle \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta(R_i - R) \delta(R_j - R') \delta(\omega_i - \omega) \delta(\omega_j - \omega') \rangle \quad (I-17)$$

R , ω sont respectivement le vecteur position du centre de masse et le vecteur représentant les angles d'Euler (φ , θ , ξ) de la molécule dans un système de référence donné, N est le nombre de molécules, ρ est la densité moyenne du nombre de molécules, et $\langle \dots \rangle$ une moyenne d'ensemble statistique. L'expression (I-17) s'écrit dans le développement en harmoniques sphériques généralisées :

$$\begin{aligned} G^{(2)}(R, R', \omega, \omega') &= \sum_l [(2l_1 + 1) / 4\pi] \sum_m \sum_{n_1, n_2} C(l_1, l_2, l; m, \underline{m}, 0) \\ &g(l_1, l_2, l; n_1, n_2; r) D_{mn_1}^{l_1}(\omega) D_{\underline{m}n_2}^{l_2}(\omega') \end{aligned} \quad (I-17a)$$

où $\underline{m} = -m$ avec m variant entre $-\min\{l_1, l_2\}$ à $+\min\{l_1, l_2\}$, $r = |R - R'|$, $0 < n_{1,2} < l_{1,2}$, $C(l_1, l_2, l; m, \underline{m}, 0)$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan (CG), les parties radiales et angulaires sont représentées respectivement par la fonction $g(l_1, l_2, l; n_1, n_2; r)$ et les harmoniques sphériques généralisées D^{lm} . Utilisant les propriétés d'orthogonalités de ces derniers et les règles de sommation des CG, on inverse l'égalité (I-17a) pour trouver :

$$g(l_1, l_2, l; n_1, n_2; r) = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \sum_m C(l_1, l_2, l; m, \underline{m}, 0) \langle G^{(2)}(R, R', \omega, \omega') D^{l_1}_{mn_1}(\omega) D^{l_2}_{\underline{m}n_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'} \quad (\text{I-18})$$

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 ω et ω' . En introduisant l'expression (I-18) on obtient :

$$\begin{aligned} & \langle G^{(2)}(r, \omega, \omega') D^{l_1}_{mn_1}(\omega) D^{l_2}_{\underline{m}n_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'} = \\ & = \frac{1}{V} \langle \langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - R_{ij}) D^{l_1}_{mn_1}(\omega) D^{l_2}_{\underline{m}n_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'} \rangle \\ & = g_{cc}(r) \langle D^{l_1}_{mn_1}(\omega) D^{l_2}_{\underline{m}n_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'} \end{aligned} \quad (\text{I-19})$$

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

$$g_{cc}(r) = (1/V) \langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - R_{ij}) \rangle \quad (\text{I-20})$$

c'est la fonction de corrélation de paire centre-centre. L'équation (I-18) devient :

$$g(l_1, l_2, n_1, n_2, r) = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) g_{cc}(r) \sum_{\underline{m}} C(l_1, l_2, l; \underline{m}, \underline{m}, 0) \langle D_{\underline{m}n_1}^{l_1}(\omega) D_{\underline{m}n_2}^{l_2}(\omega') \rangle_{\omega, \omega'} \quad (\text{I-21})$$

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-20) et (I-21).

III. Modèles de Potentiels d'Interactions Interatomiques

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

III. 1. Systèmes de particules neutres

Parmi les modèles les plus connus nous citons :

a. le modèle de sphères dures

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

$$v(r) = \infty \quad r < d = d_{ij}$$

$$v(r) = 0 \quad r > d$$

(I-22)

d diamètre de sphère dure (Figure I-1)

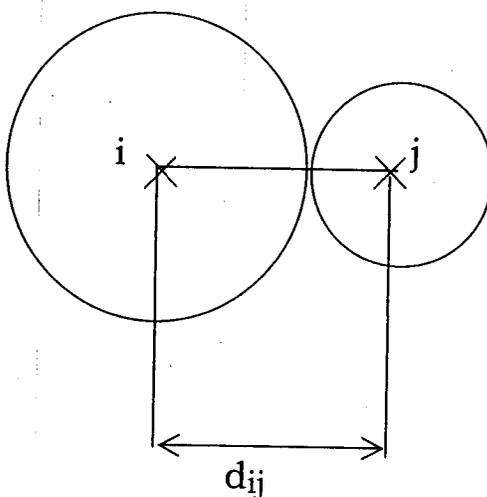


Figure I-1 Schéma représentatif des sphères dures

A une distance de séparation plus grande que celle des sphères dures, les interactions de dispersions de multipôles, entre les moments électriques instantanés d'un atome et ceux induits par un autre, sont dominantes. Elles sont toutes de type attractif et le premier terme de la série r^{-6} décrivant l'interaction dipôle-dipôle induite est de contribution importante; les autres d'ordre supérieur r^{-8} dipôle-quadripôle, r^{-10}

quadripôle-quadripôle.... sont généralement négligeables. Le potentiel le plus utilisé est le :

b. Potentiel de Lenard-Jones

$$v(r) = 4\varepsilon [-(\sigma/r)^6 + (\sigma/r)^{12}] \quad (I-23)$$

ε profondeur du puits de potentiel, σ distance de séparation des particules où le potentiel est nul.

III. 2. Systèmes comportant des charges

a. 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 :

$$v_{\alpha\beta}^c = \infty \quad r < d_{\alpha\beta} = (1/2)(d_{\alpha\alpha} + d_{\beta\beta}) \quad (I-24)$$

$d_{\alpha\alpha}$ étant le diamètre de l'ion de l'espèce α . 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 ε . 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[3].

b. 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 :

$$v_{ij}(r) = k \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I-25})$$

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

c. Modèle d'interaction semi-empirique

En réalité il n'existe pas de formule générale permettant de décrire des systèmes chargés. Cette forme est souvent une somme de paire dans les analyses et les applications théoriques. Ce sont les potentiels d'expressions empiriques basées sur des intuitions chimiques qui ont eu leurs succès dans les simulations[4]. Souvent on élabore un modèle combinant des types choisis de potentiels adaptés à la nature du composé considéré en écrivant :

$$v(\underline{r}^N) = v^C(\underline{r}^N) + v^L(\underline{r}^N) \quad (\text{I-26})$$

où les termes indiquent respectivement les interactions à courte et longue portée. Dans le calcul de P. Bopp et col.[5] étudiant la structure de l'électrolyte $\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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.

IV. Electrolytes

On classe sous ce vocable l'ensemble des conducteurs ayant la propriété de conduire le courant électrique par transport simultané de matière vers les électrodes. Appartiennent à ce groupe les acides, les bases

et les sels, à l'état fondu ou en solution, ainsi que certains cristaux dit ioniques. Dans le cas des solutions, il s'agit le plus souvent de solutions aqueuses, mais un grand nombre d'autres solvants à constante diélectrique élevée présentent les mêmes propriétés (alcool, benzène, ammoniac liquide, anhydride sulfureux liquide...)[6].

Une solution d'électrolytes est un système constitué d'un solvant et de petits ions portant des charges antagonistes de manière à assurer l'électroneutralité de la solution. L'exemple le plus courant à citer est celui d'un sel NaCl dans l'eau qui, en se dissociant donne lieu aux ions Na^+ et Cl^- .

L'étude de ces solutions a tout de suite pris un caractère particulier par son comportement différent de celui des solutions idéales. De tels systèmes nécessitent donc une étude particulière. Cette étude a été entamée par Debye-Hückel (D-H). La théorie de (D-H) trouve sa place jusqu'à présent dans les études des solutions d'électrolyte. En effet Debye et Hückel ont adopté l'idée principale de Ghosh où les ions sont disposés comme dans un cristal. Pourtant, l'agitation thermique fait que les ions se disposent sur une atmosphère ionique entourant un certain ion central (Figure I-2)

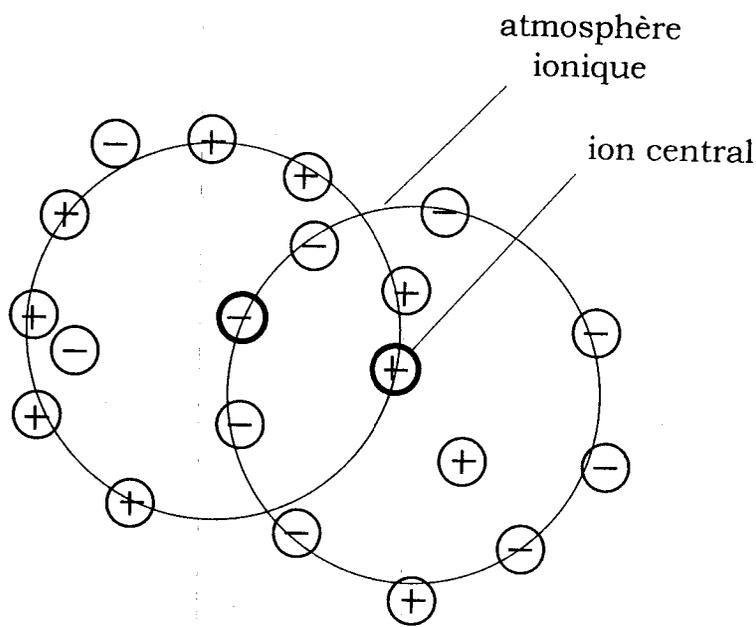


Figure I-2 Répartition des charges dans le champ de l'ion central

IV. 1. Théorie de Debye-Hückel

Si l'on considère un ion particulier, de charge $q=ez$, et si l'on choisit sa position comme origine des coordonnées, cet ion attire dans son voisinage les ions de charges opposées et repousse ceux de même signe. L'atmosphère ionique sera traitée comme une distribution de charge, caractérisé par la densité de charge moyenne $\rho(r)$. Nous appellerons $\Psi(r)$ le potentiel électrostatique moyen créé par l'ion central et son nuage.

Pour déterminer les deux fonctions $\rho(r)$ et $\Psi(r)$, il nous faut deux équations; c'est l'équation de Poisson qui relie, en chaque point, le potentiel et la densité de charge :

$$\Delta\psi(r) + \frac{4\pi}{\epsilon}\rho(r) = 0 \quad (I-27)$$

où Δ est le laplacien, ϵ est la constante diélectrique du milieu.

La deuxième est statistique; En supposant que chaque ion évolue dans le potentiel moyen $\Psi(r)$. Une particule chargée de type (a), située à la position \vec{r} , possède alors l'énergie potentiel $q_a\Psi(r)$ (Figure I-3).

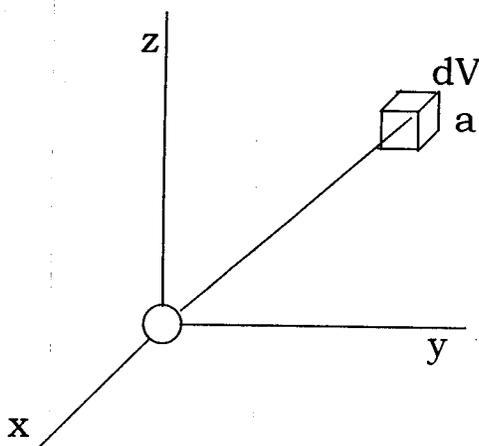


Figure I-3

La probabilité de trouver un ion de ce type à la position \vec{r} , avec une vitesse quelconque, est donc proportionnelle à $\exp(-q_a\Psi(r)/k_B T)$, d'où la densité moyenne $n_a(r)$ d'ion du type (a) au point \vec{r} est donnée par :

$$n_a(r) = \frac{N_a}{V} \exp\left(-q_a \frac{\psi(r)}{k_B T}\right) \quad (\text{I-28})$$

qui n'est autre que la distribution de Boltzmann, et k_B est la constante de Boltzmann. Le préfacteur N_a/V représente la densité moyenne des ions de type (a) dans la solution.

La densité de charges totale $\rho(r)$ est donnée comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{(a)} q_a n_a(r) = \sum_{(a)} q_a \frac{N_a}{V} \exp\left(\frac{-q_a \psi(r)}{k_B T}\right) \quad (\text{I-29})$$

Ceci nous mène à introduire l'équation de Poisson-Boltzmann

$$\Delta\psi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{(a)} q_a \frac{N_a}{V} \exp\left(-q_a \frac{\psi(r)}{k_B T}\right) \quad (\text{I-30})$$

L'équation (I-30) est difficile à résoudre, pour cela Debye et Hückel ont supposé que l'énergie d'agitation thermique est plus grande que celle électrique

$$q_a \psi \ll k_B T \quad \Rightarrow \quad q_a \psi / k_B T \ll 1 \quad (\text{I-31})$$

Donc il faut faire le développement du terme en exponentielle

$$\exp\left(-\frac{q_a \psi(r)}{k_B T}\right) = 1 - \frac{q_a \psi(r)}{k_B T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{q_a \psi(r)}{k_B T}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{q_a \psi(r)}{k_B T}\right)^3 + \dots$$

En se limitant aux deux premiers termes on obtient :

$$\Delta\psi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{(a)} q_a \frac{N_a}{V} + \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{(a)} q_a^2 \frac{\psi(r)}{k_B T} \quad (\text{I-32})$$

Le premier terme de l'équation (I-32), selon le principe d'électroneutralité, est nul ($\sum_{(a)} n_a Z_a = 0$, où n_a est le nombre d'ions de type (a) et Z_a la valence de l'espèce (a)) ce qui donne :

$$\Delta\psi(r) = \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{(a)} q_a^2 \frac{N_a}{V} \frac{\psi(r)}{k_B T} \quad (\text{I-33})$$

où bien

$$\Delta\psi(r) = \frac{4\pi}{\epsilon V k_B T} \sum_{(a)} N_a q_a^2 \psi(r) \quad (\text{I-34})$$

$$\Delta\psi(r) = \zeta^2 \psi(r) \quad (\text{I-35})$$

où

$$\zeta^2 = \frac{4\pi}{\epsilon V k_B T} \sum_{(a)} N_a q_a^2$$

avec $1/\zeta$ représente la longueur de Debye.

Vu la symétrie sphérique on passe aux coordonnées polaires :

$$\Delta\psi(r) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi(r)}{\partial r} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi(r)}{\partial r} \right) = \zeta^2 \psi(r) \quad (\text{I-36})$$

La résolution générale de cette équation différentielle est donnée par :

$$\psi(r) = \left(\frac{A}{r} \right) \exp(-r\zeta) + \left(\frac{B}{r} \right) \exp(\zeta r) \quad (\text{I-37})$$

Les deux constantes A et B sont déterminées à partir des conditions aux limites :

$$\begin{aligned} & \text{lorsque } r \rightarrow \infty \\ & \Psi(r) \text{ tend vers zéro} \quad \Psi(r) = 0 \end{aligned}$$

ce qui donne B=0

On peut écrire :

$$\psi(r) = \frac{q_a}{r} \exp(-\zeta r) \quad (\text{I-38})$$

La première approximation de Debye-Hückel est de considérer les ions comme des points matériels possédant une certaine charge. Dans ce cas, pour $r \rightarrow 0$, on doit trouver le potentiel créé par cette charge située à l'origine

lorsque $r \rightarrow 0 \Rightarrow \psi(r) = \frac{qa}{\epsilon r}$

donc $\psi(r)_{r \rightarrow 0} = \frac{A \exp(-\zeta r)}{r} = \frac{A}{r}$
 $\Rightarrow \frac{A}{r} = \frac{qa}{\epsilon r} \Rightarrow A = \frac{qa}{\epsilon}$

D'où :

$$\psi(r) = \frac{qa}{\epsilon r} \exp(-\zeta r) \quad (I-39)$$

IV. 2. Confrontation de la théorie de Debye-Hückel avec l'expérience

Les hypothèses sur lesquelles est basée la théorie de Debye-Hückel sont :

1. L'électrolyte est considéré comme étant totalement dissocié.
2. La statistique de Maxwell-Boltzmann est appliquée à la solution d'ions sans savoir à quelle échelle.
3. Les ions sont considérés comme étant des points matériels (pour des solutions diluées).
4. Les interactions sont purement électriques.
5. L'effet du solvant n'est considéré qu'à travers sa constante diélectrique ϵ .

Cette théorie n'est valable que pour des solutions diluées d'électrolytes complètement dissociés. Certaines tentatives d'amélioration de ce modèle ont été proposées pour une meilleure approche à la réalité physique du système étudié. Néanmoins elle reste toujours valable dans le domaine de l'étude des solutions d'électrolyte puisqu'elle se présente comme étant relativement simple[7].

REFERENCES CHAPITRE I

- [1] J. Y. Derrien, Thèse, "Structure des Liquides KCl, CsCl, AgCl par Diffraction de Neutrons", Doctorat Es Sciences (1975).
- [2] D. Chandler, "Introduction to Modern Statistical Mechanics", Oxford Univ. Press (1987).
- [3] J. P. Hansen, I. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids", 2nd Edition, Academic Press (1986).
- [4] M. C. Bellissent-Funel and G. W. Neilson, "The Physics and Chemistry of Aqueous Ionic Solutions".
- [5] P. Bopp, I. Okada, H. Ohtaki, K. Heinzinger, Z. Naturforsch 40a, 116-125 (1985).
- [6] Encyclopaedia, universalis, version 4.0, (1997).
- [7] Electrochimie Théorique, L. Antropov, (1975), Traduit du russe par A. Anissimov, (1979).

Chapitre II

Les Simulations Classiques

et

La Simulation R. M. C

L'un des problèmes majeurs dans l'analyse des résultats de diffraction par des systèmes désordonnés est l'incompatibilité quantitative des modèles construits par toutes les méthodes générales avec les résultats expérimentaux. La plus part de ces analyses sont extrêmement qualitatives et peu caractéristique des résultats, à titre d'exemple: les positions des pics et les nombres de coordinations tirées à partir des fonctions de distribution radiales. Les méthodes de simulation Monte Carlo ou Dynamique Moléculaire reposent principalement sur des modèles de potentiel. La qualité des résultats obtenus avec ces méthodes dépend fortement du type de modèle d'interaction choisi. Il arrive parfois que certaines propriétés calculées ne concordent pas avec l'expérience[1]. A ce moment un important écart entre les résultats calculés et l'expérience ne peut pas permettre de tirer des conclusions définitives. Pour améliorer la concordance, on se trouve dans la nécessité de modifier le modèle de potentiel à la lumière des renseignements que l'on peut tirer des résultats expérimentaux. Une autre difficulté s'ajoutant à celle du potentiel de caractère empirique, est le temps assez long nécessaire au calcul de l'énergie d'interaction du système.

Une procédure itérative suggérée d'abord par Mc Greevy et Pusztai[1,2] appelée la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC), a pu contourner ces obstacles. C'est une méthode qui consiste à produire un modèle de structure tridimensionnel du système désordonné, en se basant sur les résultats expérimentaux disponibles[3,4] sans qu'aucun potentiel ne soit exigé. Ceci permet une souplesse de la méthode pour une application utilisant une combinaison de plusieurs données expérimentales issue 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. Méthodes Classiques de Simulation

Les méthodes de simulation sont des techniques quasiexpérimentales constituant un moyen performant d'exploration et

d'analyse des résultats expérimentaux et parmi les plus appliquées: la méthode de Monte Carlo Metropolis (MMC) de nature stochastique basée sur des déplacements successifs aléatoire des particules du système et la Dynamique Moléculaire (MD) déterministe appliquant le principe de la mécanique classique. 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 l'ensemble microcanonique (N,V,E) et la température dans l'ensemble canonique (N,V,T) .

I. 1. Dynamique Moléculaire (DM)

Le but principal de cette méthode de simulation est de calculer les propriétés physico-chimiques 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 de l'énergie totale du système à chaque pas.

a. principe

Le principe de la dynamique moléculaire est le suivant :

- 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 les configurations sont générées en se basant sur le principe de la mécanique classique
- les particules doivent interagir suivant un modèle d'interaction défini
- les propriétés thermodynamique ou autres sont calculées par une moyenne statistique.

I. 2. Monte Carlo Metropolis (MMC)

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

a. Algorithme

1. configuration initiale et modèle de potentiel

N atomes placés dans une cellule avec les 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 par le 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'ensuit

$$P_n/P_0 = e^{-(U_n-U_0)/kT} = e^{-\Delta U/kT}$$

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 détaillé.

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 à chaque fois le modifier lorsque la concordance entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux n'est pas bonne. Une solution à ce problème est proposée par la mise au point d'un autre type de Monte Carlo [1] dites de Monte Carlo Inverse (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.

II. Méthodes de Monte Carlo Inverse (RMC)

II. 1. Système Microscopique

On dispose des paramètres expérimentaux, en particulier la densité atomique $\rho(\text{at}/\text{\AA}^3)$ 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 ρ de particules. Pour une boîte cubique, on a $L=V^{1/3}$, V étant le volume égal à N/ρ . Ainsi un atome de coordonnées (X,Y,Z) se trouve en un point de la cellule tel que :

$$-L/2 < (X, Y, Z) < L/2 \quad (\text{II-1})$$

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 (Figure I-1) telles que $-1 < (X,Y,Z) < +1$.

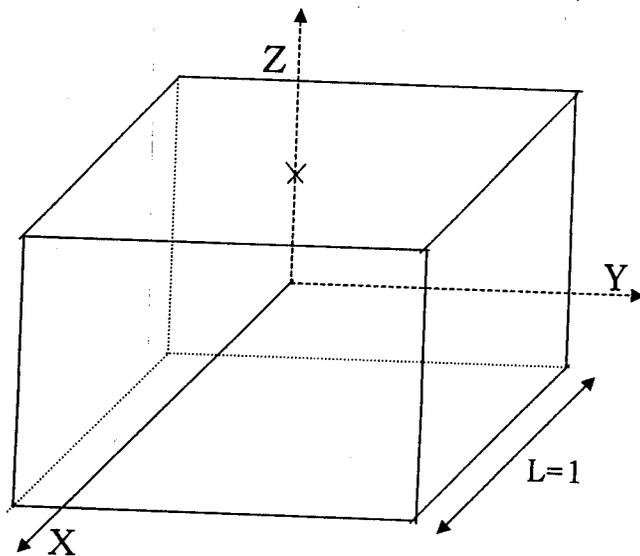


Figure I-1

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[5].

II. 2. Principe de base

En vue d'application de la méthode RMC on dispose de données expérimentales[6] ou de toute autre données numériques relatives 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 $S_{\alpha\beta}(K_i)$ ou sa transformée de Fourier inverse $g_{\alpha\beta}(r_i)$, x_i étant alors soit la longueur du vecteur de diffusion $K_i(\text{Å}^{-1})$ soit la distance $r_i(\text{Å})$. Les indices α et β désignent le type de corrélations de paire 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 :

$$P(e_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma(x_i)} \right) \exp \left[\frac{-e_i^2}{2\sigma^2(x_i)} \right] \quad (\text{II-3})$$

σ 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 :

$$P(\mathbf{e}_i) = \prod_{i=1}^n P(e_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi\sigma(x_i)}} \right)^n \exp \left\{ -\sum \left[\frac{e_i^2}{2\sigma^2(x_i)} \right] \right\} \quad (\text{II-3a})$$

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

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

qui est 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 :

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

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.

III. Application de RMC

III.1. Les données expérimentales

Soit des données expérimentales constituées de fonctions de distributions 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 un ensemble d'atomes dans la cellule de simulation et l'on calcule la fonction $g_0^c(r_i)$ correspondant à une configuration initiale. La valeur du paramètre χ^2 de la première itération s'écrit :

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

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

2. on déplace un atome aléatoirement puis on calcule les nouvelles fonctions $g_n^c(r)$ ainsi que le carré du paramètre χ_n :

$$\chi_n^2 = \sum_i \frac{(g_n^c(r_i) - g^e(r_i))^2}{\sigma^2(r_i)}$$

3. on compare χ_0^2 et χ_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 ($0 < x < 1$). Autrement rejeté.

4. on répète à partir de 2° jusqu'à la convergence (χ^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 ($j=1,k$). χ^2 est obtenu en faisant la somme de tous les paramètres tels que :

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

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_α , b_α sont respectivement la fraction atomique et la longueur de diffusion cohérente de l'espèce α . $F_{\alpha\beta}(x_i)$ est la fonction de corrélations de paire entre les espèces α et β . $\sum_{\alpha\beta}$ est une somme partielle portant sur certains indices α et β . $F_j(x_i)$ est donc une fonction partielle qui peut correspondre à un type particulier de corrélation simple ou composée. Supposons que l'on dispose d'un ensemble de k fonctions. Pour générer

alors, dans une simulation RMC, les configurations correspondantes, on minimise simultanément les χ_j^2 en suivant les quatre étapes de la section (III-1).

III. 2. 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[7]. 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.

- **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 β à une distance donnée d'un atome α 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 des données expérimentales.

II. 3. 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'ait pas besoin d'un modèle de potentiel d'interactions présente une souplesse par rapport à celles citées précédemment. En plus des renseignements rapportés 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 induits sous forme de contraintes permettent d'éviter de générer des configurations non physiques. Ils améliorent la vitesse de convergences, et donnent des configurations convergées plus réalistes.

Les configurations que l'on peut collecter après convergence peuvent être utilisées pour le calcul de toutes les fonctions de corrélation de paire. Les méthodes expérimentales sont limitées. La diffusion des neutrons, en est un exemple. En effet elle nécessite 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 n'étant 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[8]. Certes RMC est

une méthode pouvant fonctionner sans qu'un modèle d'interaction ne soit élaboré. Le caractère de fournir une structure désordonnée correspondant à une entropie maximale[1] peut faire apparaître des artefacts mathématiques figurant parmi les résultats obtenus[9]. C'est pour cela que des contraintes spécifiques sont imposées afin d'éliminer au maximum les configurations non physiques du système.

REFERENCES CHAPITRE II

- [1] R. L. Mc Greevy, M. A. Howe, J. D. Wicks, RMCA Version 3, (1993).
- [2] R. L. Mc Greevy, L. Pusztai, Mol. Simulation, 1, 359, (1998).
- [3] J.F.Jal, A.K.Soper, P. Carmona, J. Dupuy, J. Phys : Condens. Matter 3 551-567, (1991)
- [4] B. Prével, "Relations entre les propriétés dynamiques et description structurale déterminées par la diffusion neutronique, dans l'électrolyte aqueux LiCl-RH₂O apte à former un verre", Doctorat de l'université UCB Lyon 1, (1993).
- [5] M. Kotbi, Thèse, "Etude Structurale d'une solution Aqueuse de Chlorure de Lithium LiCl-6H₂O par la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC)", Doctorat d'Etat, (1999).
- [6] R. L. Mc Greevy, M. A. Howe, D. A. Keen, K. N. Klausen, Série 107 Neutron Scattering Data Analysis, (1990).
- [7] H. Xu, M. Kotbi, Phys. Chem. Letters, 248, 89-94, (1996).
- [8] R. L. Mc Greevy, M. A. Howe, Phys. Chem. Liq., vol. 24, P. 1-12, (1991).
- [9] M. Kotbi, H. Xu, Molecular Physics, vol.98, No 2, 373-384, (1998).

Chapitre III

Diffusion Neutronique

et

Propriétés Structurales

Les expériences de diffusion de radiation 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.

D'une manière générale, les techniques qui utilisent la diffusion du rayonnement (lumière, neutrons, rayons X) permettent d'étudier et de caractériser les propriétés des molécules en solution. Ces techniques sont parmi les plus intéressantes car elles fournissent de nombreux renseignements non seulement sur la taille et la masse moléculaire, mais également sur les conformations, les structures, les interactions des particules entre elles et avec le solvant.

Les théories ont permis de décrire successivement des cas de plus en plus complexes allant de celui des particules isotropes sans interactions et de dimensions petites devant la longueur d'onde de la lumière (diffusion Rayleigh simple), au cas de particules en interaction mutuelle et de grandes dimensions (Debye). Par ailleurs, les premières approches n'ont pris en considération que l'intensité diffusée, sans tenir compte des modifications du pic de fréquence. Il s'agit de la diffusion élastique ou statique. On s'est intéressé plus récemment à l'élargissement du pic lié au mouvement brownien des molécules (effet Doppler) qui correspond à la variation de la longueur d'onde diffusée avec la vitesse des particules. Il s'agit de la diffusion quasi-élastique ou dynamique.

Les mêmes théories sont applicables à tous les rayonnements. On peut noter que la longueur d'onde, beaucoup plus petite pour le rayonnement X ou neutronique que pour la lumière visible, permet d'explorer des échelles spatiales plus petites[1].

I. Diffusion Neutronique

De nombreux travaux ont parfaitement décrit ce que la diffusion de neutrons par une assemblée d'atome permet de mesurer. Nous allons montrer comment, par l'obtention des facteurs de structures totaux ou partiels, il est possible d'obtenir non seulement la structure d'un liquide binaire, mais aussi les grandeurs thermodynamiques du système et des informations sur les forces d'interactions présentes. Ces derniers points sont très intéressants dans ce cas où d'autres méthodes plus classiques sont particulièrement difficiles à mettre en oeuvre étant données les propriétés physico-chimiques de nos échantillons[2].

I. 1. Facteur de structure et diffusion neutronique

a. Système à un seul composant

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

$$\rho_{\underline{k}} = \int \exp(-i\underline{k}\underline{r}) \rho(\underline{r}) d\underline{r} \quad (\text{III-1})$$

$$= \sum_{i=1}^N \exp(-i\underline{k}\underline{r}_i) \quad (\text{III-1a})$$

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

$$S(\underline{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\underline{k}) \rho(-\underline{k}) \rangle \quad (\text{III-2})$$

$S(\underline{k})$ étant le Facteur de Structure Statique. En introduisant la relation (III-1a) ceci devient :

$$\begin{aligned}
 S(\underline{k}) &= 1 + \left(\frac{1}{N}\right) \left\langle \sum_{i \neq j} \exp[-i\underline{k}(\underline{r}_i - \underline{r}_j)] \right\rangle \\
 &= 1 + \left(\frac{1}{N}\right) \left\langle \sum_{i \neq j} \int d\underline{r} d\underline{r}' \exp[-i\underline{k}(\underline{r} - \underline{r}')] \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \delta(\underline{r}' - \underline{r}_j) \right\rangle \\
 &= 1 + \left(\frac{1}{N}\right) \int d\underline{r} d\underline{r}' \exp[-i\underline{k}(\underline{r} - \underline{r}')] \rho^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}') \\
 &= 1 + \left(\frac{1}{\rho}\right) \int d\underline{r} \exp(-i\underline{k}\underline{r}) \rho^{(2)}(\underline{r})
 \end{aligned} \tag{III-2a}$$

qui s'écrit pour un système homogène

$$S(\underline{k}) = 1 + \rho \int d\underline{r} \exp(-i\underline{k}\underline{r}) [G(\underline{r}) - 1] \tag{III-3}$$

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

$$S(\underline{k}) = 1 + \left(\frac{4\pi\rho}{K}\right) \int_0^\infty dr \sin(kr) r [G(r) - 1] \tag{III-3a}$$

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 (Figure III-1) d'un rayonnement incident diffusé par un échantillon sous un angle θ :

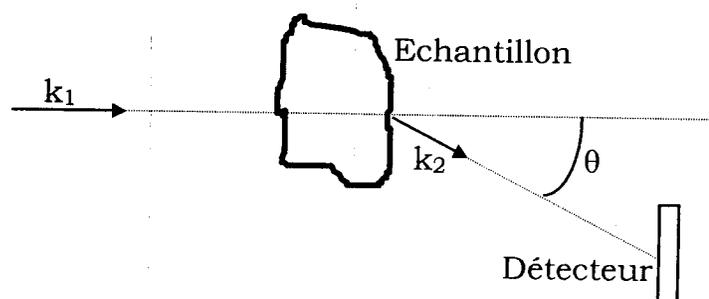


Figure III-1 Schéma représentatif de la diffusion de rayonnement

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

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

$$\psi(\underline{r})_{r \rightarrow \infty} \propto \exp(i\underline{k}_1 \underline{r}) + [f(\theta)/r] \exp(i\underline{k}_2 \underline{r}) \quad (\text{III-4})$$

et l'intensité de la composante diffusée observée sous un angle solide Ω et une direction (θ, φ) est :

$$|f(\theta)|^2 = d\sigma/d\Omega \quad (\text{III-5})$$

σ 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 (Figure III-2) du vecteur d'onde

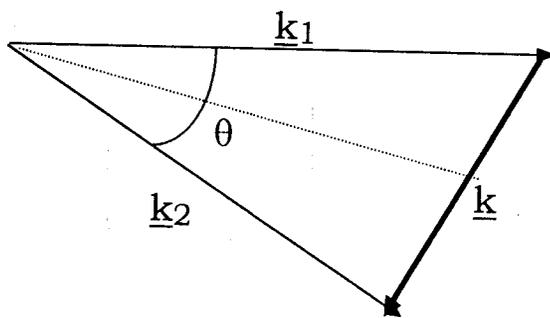


Figure III-2 Vecteur de diffusion \underline{K}

$$\underline{k} = \underline{k}_2 - \underline{k}_1 \quad \text{avec} \quad k = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = (4\pi/\lambda) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{III-6})$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation incidente.

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

$$v(\underline{r}) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \sum_{i=1}^N b_i \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \quad (\text{III-7})$$

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 ($b_H = -3.741 \cdot 10^{-12} \text{cm}$, $b_D = +0.666 \cdot 10^{-12} \text{cm}$).

L'état d'un système est décrit en générale par l'équation de Schrödinger

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m\nabla^2} + v(\underline{r}) \right] \psi(\underline{r}) = E \psi(\underline{r}) \quad (\text{III-8})$$

dont la solution générale satisfaisant les conditions aux limites (III-6) s'écrit :

$$\psi(\underline{r}) = \exp(i\underline{k}_1 \underline{r}) - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \int \frac{\exp(i\underline{k}_1 |\underline{r} - \underline{r}'|)}{|\underline{r} - \underline{r}'|} v(\underline{r}') \psi(\underline{r}') d\underline{r}' \quad (\text{III-8a})$$

Le deuxième terme dans (III-8a) représente la superposition des ondes sphériques diffusées par toutes les particules de l'échantillon. Pour une interaction faible $v(\underline{r})$ on peut remplacer $\psi(\underline{r})$ par $\exp(i\underline{k}_1 \underline{r}')$ en invoquant la première approximation de Born. On a donc :

$$\psi(\underline{r}) \cong \exp(i\underline{k}_1 \underline{r}) - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \int \frac{\exp i\underline{k}_1 |\underline{r} - \underline{r}'|}{|\underline{r} - \underline{r}'|} v(\underline{r}') \exp(i\underline{k}_1 \underline{r}') d\underline{r}' \quad (\text{III-8b})$$

A une grande distance de l'échantillon ($r \rightarrow \infty$) (Figure III-3) on a :

$$\begin{aligned} |\underline{r} - \underline{r}'| &= \left(r^2 + r'^2 - 2\underline{r} \underline{r}' \right)^{1/2} \\ &\cong r - \underline{r}' \hat{u} \quad \text{où} \quad \hat{u} = \underline{r}/r \end{aligned} \quad (\text{III-9})$$

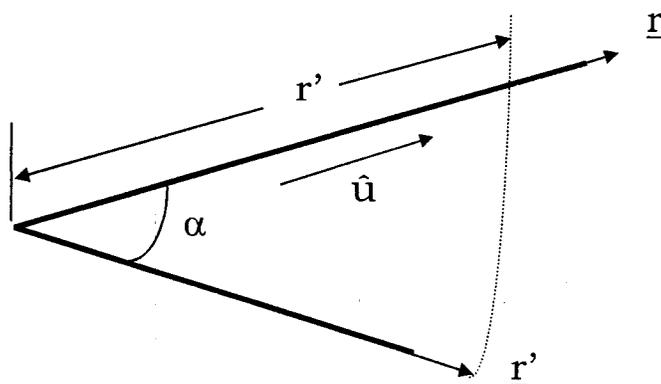


Figure III-3

en supposant la diffusion élastique on a $\underline{k}_1 \hat{u} = \underline{k}_2$, (III-8b) devient :

$$\psi(\underline{r}) \cong \exp(i\underline{k}_1 \underline{r}) - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \left\{ \exp\left(\frac{i\underline{k}_1 \underline{r}}{r}\right) \right\} \int \exp(i\underline{k}_2 \underline{r}') v(\underline{r}') \exp(i\underline{k}_1 \underline{r}') d\underline{r}' \quad (\text{III-10})$$

Finalement en comparant (III-10) et (III-4) on déduit

$$f(\theta) = - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \int \exp(-i\underline{k} \underline{r}) v(\underline{r}) d\underline{r} \quad (\text{III-11})$$

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 (III-10) 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 :

$$f(\theta) = -b \int \exp(-i\underline{k}\underline{r}) \delta(\underline{r}) d\underline{r} = -b \quad (\text{III-12})$$

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

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Nb^2 S(\underline{k}) \quad (\text{III-13})$$

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 (III-5) et (III-11), s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j \exp -i\underline{k}(\underline{r}_i - \underline{r}_j) \right\rangle \quad (\text{III-14})$$

soit

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \langle b_i^2 \rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N b_i b_j \exp -i\underline{k}(\underline{r}_i - \underline{r}_j) \right\rangle \quad (\text{III-15})$$

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 prise en valeurs moyennes

sur toutes les espèces isotopiques de l'échantillon et sur leurs états de spin.

b. Système à plusieurs composants

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

$$S(\mathbf{k}) = 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 (G(r) - 1) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (\text{III-16})$$

Sa description est donnée par les Facteur de Structure Partiels de paire entre les espèces α et β . Il est relié à la fonction de distribution de paire correspondante par une équation identique :

$$S(\mathbf{k})_{\alpha\beta} = 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (\text{III-17})$$

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_α et de la fraction c_α des espèces atomiques α constituant le liquide et s'écrit :

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha,\beta}^N c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \quad (\text{III-18})$$

ou

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha=\beta}^N c_\alpha^2 b_\alpha^2 S_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) + 2 \sum_{\alpha \neq \beta}^N c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \quad (\text{III-19})$$

Le facteur de structure total $S(\mathbf{k})$ est développé sous une forme plus pratique suivant la technique de mesure expérimentale. Les facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ figurent chacun dans la relation précédente avec un poids différent selon l'espèce atomique[3,2].

c. Système à deux composants

Dans un système désordonné à deux composants α et β , les corrélations entre les fluctuations de densités ρ_α et ρ_β des deux composants déterminent les facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}(\vec{\mathbf{k}})$

$$S_{\alpha\beta}(\vec{\mathbf{k}}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{\mathbf{k}}}^\alpha, \rho_{\vec{\mathbf{k}}}^\beta \rangle \quad (\text{III-20})$$

La définition de la fonction de distribution de paire

$$g_{\alpha\beta}(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{\mathbf{r}}}^\alpha, \rho_{\vec{\mathbf{r}}}^\beta \rangle \quad (\text{III-21})$$

donne la relation entre les facteurs de structure partiels et les fonctions de distribution de paire, qui dans le formalisme Parinello et Tosi, s'écrit :

$$S_{\alpha\beta}(\vec{\mathbf{k}}) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi\rho_0}{k} (C_\alpha C_\beta)^{1/2} \int_0^\infty (g_{\alpha\beta}(\vec{\mathbf{r}}) - 1) \sin \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} \, dr \quad (\text{III-22})$$

avec $\delta_{\alpha\beta} = 1$ pour $\alpha = \beta$

$= 0$ pour $\alpha \neq \beta$

On définit la section efficace de diffusion cohérente pour un système binaire désordonné par les deux relations :

(1)

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{coh}} = I_{\text{coh}}(\vec{k}) = N \sum_{\alpha} C_{\alpha} b_{\alpha}^2 + N \sum_{\alpha, \beta} C_{\alpha} C_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} \frac{4\pi\rho_0}{k} \int_0^{\infty} (g_{\alpha\beta}(\vec{r}) - 1) \sin \vec{k} \cdot \vec{r} dr$$

$$(2) \quad I_{\text{coh}}(\vec{k}) = N \sum_{\alpha} C_{\alpha} b_{\alpha}^2 + N \sum_{\alpha, \beta} (C_{\alpha} C_{\beta})^{1/2} b_{\alpha} b_{\beta} [S_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \delta_{\alpha\beta}]$$

où b_{α} et b_{β} sont les longueurs de diffusion cohérente des espèces α et β , et ρ_0 la densité atomique.

Avec $I_{\text{coh}}(\vec{k}=\infty) = N \sum_{\alpha} C_{\alpha} b_{\alpha}^2$, le facteur de structure total $S_T(\vec{k})$ est défini par :

$$S_T(\vec{k}) = \frac{I_{\text{coh}}(\vec{k})}{I_{\text{coh}}(\vec{k}=\infty)} \quad (\text{III-23})$$

et on obtient une troisième relation entre le facteur de structure total et les facteurs de structure partiels.

(3)

$$(C_{\alpha} b_{\alpha}^2 + C_{\beta} b_{\beta}^2) S_T(\vec{k}) = C_{\alpha} b_{\alpha}^2 S_{\alpha\alpha}(\vec{k}) + C_{\beta} b_{\beta}^2 S_{\beta\beta}(\vec{k}) + 2(C_{\alpha} C_{\beta})^{1/2} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(\vec{k})$$

A partir de ces trois relations, il sera possible de déterminer complètement la structure d'un mélange binaire.

Le nombre de coordination traduisant le nombre d'atomes premiers voisins entourant un atome choisi comme origine peut être calculé à partir

de l'aire sous le premier pic de la fonction de distribution radiale $4\pi r^2 \rho_0 g_{\alpha\beta}(r)$:

$$n_{\alpha} = c_{\alpha} \int_{r_1}^{r_2} 4\pi \rho_0 r^2 g_{\alpha\alpha}(r) dr \quad (\text{III-24a})$$

$$n_{\beta} = c_{\beta} \int_{r_1}^{r_2} 4\pi \rho_0 r^2 g_{\beta\beta}(r) dr \quad (\text{III-24b})$$

$$n_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta} \int_{r_1}^{r_2} 4\pi \rho_0 r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (\text{III-24c})$$

$n_{\alpha\beta}$ représente le nombre d'atomes de type β entourant un atome de type α pris comme origine (ou vice versa en inversant les indices α et β).

Les limites r_1 et r_2 sont définies par l'intersection de la gaussienne représentant le premier pic avec l'axe des r .

Rappelons que dans les études de diffusion de neutrons, on ne mesure que des propriétés relatives aux noyaux des atomes α et β considérés indépendamment des états de valence ou des liaisons chimiques présentes dans le système[2].

II. L'Expérience de Diffusion Neutronique

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 $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ soit différent 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_α . Comme il n'existe pas toujours des isotopes pour tous les constituants, les facteurs de structure individuels ne peuvent être tous déterminés. On mesure alors des combinaisons de ces fonctions de sorte que l'on peut écrire l'équation (III-19) comme :

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= \sum_{\alpha, \beta=1}^N a_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \\ &= \sum_{l=1}^N a_l S_l(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (\text{III-25})$$

$S_l(\mathbf{k})$ étant une somme partielle correspondant à un type de corrélations combinées. En prenant l'exemple de la solution aqueuse de chlorure de lithium $\text{LiCl-RH}_2\text{O}$, on obtient pour ce composé de quatre constituants en écrivant (III-25) sous la forme :

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= \alpha_{11} S_{11} + 2(\alpha_{12} S_{12} + \alpha_{13} S_{13} + \alpha_{14} S_{14}) \\ &\quad + \alpha_{22} S_{22} + (\alpha_{23} S_{23} + \alpha_{24} S_{24}) \\ &\quad + \alpha_{33} S_{33} + 2\alpha_{34} S_{34} \\ &\quad + \alpha_{44} S_{44} \end{aligned} \quad (\text{III-25a})$$

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[4] 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 :

$$S(\mathbf{k}) = c_X^2 b_X^2 S_{XX}(\mathbf{k}) + 2c_X c_H b_X b_H S_{XH}(\mathbf{k}) + c_H^2 b_H^2 S_{HH}(\mathbf{k}) \quad (\text{III-25b})$$

où $c_X = \sum_i c_i$ et $b_X = \sum_i c_i b_i / c_X$ avec $X \neq H$ et $i = O, H, Cl, Li$. Les trois fonctions peuvent être déterminées par l'expérience en effectuant des mesures[5] sur trois échantillons qui ont des pourcentages de deutérium différents calculés de telle manière que le déterminant caractéristique $|c_i c_j b_i b_j|$ soit maximal afin que la résolution des équations soit la plus précise possible. En général, et pour la facilité expérimentale, aux deux échantillons complètement protoné et complètement deutéré, on associe l'échantillon 50/50. Les sommes partielles figurant dans l'équation(III-25b) sont :

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

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

$$S_{XH}(k) = \alpha''_{21} S_{21} + \alpha''_{23} S_{23} + \alpha''_{24} S_{24}$$

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

$$S_{HH}(k) = 1 \cdot S_{HH}(k) \tag{III-26}$$

Le signe "prime" dans l'équation (III-26) 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 (III-26).

REFERENCES CHAPITRE III

- [1] C. Strazielle et C. Weill, Technique de l'ingénieur, Mesure et analyse. P1065 (1987).
- [2] J. P. Hansen, I. R. McDonald, "Theory of simple liquids", 2nd Edition, Academic Press, (1986).
- [3] M. Kotbi, Thèse, "Etude Structurale d'une solution Aqueuse de Chlorure de Lithium $\text{LiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC)", Doctorat d'Etat, (1999)
- [4] M. Kotbi, H. Xu, Molecular Physics, Vol. 98, No 2, 373-384, (1998)
- [5] H. Xu, M. Kotbi, Phys. Chem. Liq., Vol. 24 P. 1-12, (1991).

Chapitre IV

Présentation du Système Etudié

et la

Simulation R. M. C

Vu leurs importance, les solutions aqueuses ioniques ont fait l'objet de nombreux travaux [1,2,3] en vue de comprendre leurs comportements. En particulier, les solutions aqueuses de chlorure de lithium $\text{LiCl-RH}_2\text{O}$ où R est le rapport du nombre de moles d'eau par mole de sel. Classées comme liquide fragile par d'Angell[4] ces solutions ont été sujet de nombreuses études[5-11]

I. Présentation du Système Étudié

Le système étudié est une solution d'électrolyte aqueux de chlorure de lithium. L'isotope de l'hydrogène étant d'un très grand intérêt pour la principale technique expérimentale exploitée dans ce travail. Les expériences de diffusion et diffraction neutronique forment un moyen très performant pour l'étude des solutions aqueuses, permettant ainsi la détermination des corrélations entre molécules d'eau et eau-ions, ainsi qu'une observation microscopique sur des échelles de longueurs correspondantes aux atomes. Parmi ces électrolytes, le chlorure de lithium LiCl est l'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. Ces isotopes présentent néanmoins certains inconvénients ; en effet la section importante d'absorption de ^6Li diminue fortement la sensibilité du signal diffracté, par contre l'isotope du chlore ^{37}Cl s'avère excessivement cher vue sa moins grande abondance[12]

Les solutions ioniques aqueuses concentrées peuvent facilement former un verre lors d'un refroidissement rapide[13,14,4]. Ces systèmes, suivant la charge des cations, offrent un grand domaine de concentration où l'état vitreux peut être obtenu pour des vitesses de trempe, ^{supérieures} à 2Ks^{-1} . De nombreuses propriétés des solutions aqueuses électrolytiques proviennent de la liaison hydrogène et en particulier de la compétition entre les forces dipolaires dues à l'eau et les interactions existantes.

Les liaisons d'hydrogène ont deux principales propriétés, d'une part elles sont orientées, ainsi elles seront à l'origine d'édifices moléculaires

bien définis, d'autre part leurs énergies de formation sont de l'ordre de $k_B T$ à la température ambiante, ce qui explique qu'à cette température les édifices moléculaires seront stables, mais demanderont une petite quantité d'énergie pour être modifiés[10].

Des données expérimentales sont obtenues en diffusion de neutrons sur des solutions aqueuses[8,14] et en particulier sur celles du chlorure de lithium de type $\text{LiCl-RH}_2\text{O}$ par substitution isotopique de tous les éléments constituant le système. 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, pour fournir des échantillonnages fiables des propriétés statistiques de la solution réelle. 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 pour atteindre la convergence devient plus long. En plus, les simulations classiques n'explorent que des électrolytes aqueux à la température ambiante ou élevée et non pas en état surfondu ou vitreux, à cause sans doute du temps de calcul trop long exigé par ces derniers. C'est pour ces raisons que nous nous proposons d'étudier l'électrolyte aqueux en lui appliquant la méthode RMC présentant ainsi 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. Chacune de ces fonctions partielles présente un type de combinaison de fonctions 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 à l'état thermodynamique vitreux qui correspond à la température 120k. Pour simplifier, nous parlerons de verre pour désigner cet état thermodynamique.

II. Simulation RMC

II.1. Caractérisation structurale

a. résultats expérimentaux

Nous rappelons que seule le facteur de structure totale est mesurable directement par diffusion des neutrons. Avec la technique de substitution isotopique[8,15] on peut obtenir certains facteurs de structure partiels. De là sont déduites les fonctions de distribution partielles par une transformée inverse de Fourier. La fonction de distribution totale s'écrit d'un manière générale :

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

$$G(r) = S_1 a_1 G_1(r) \quad (\text{IV-2})$$

avec $a_{\alpha\beta} = c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta}$, où c_{α} et b_{α} sont respectivement la fraction atomique et la longueur de diffusion cohérente de l'espèce α (Equation.III-25)

La dernière équation se présente sous une forme plus adaptée à la technique de substitution isotopique. $G_1(k)$ est une somme partielle de fonctions combinées de paires $g_{ij}(r)$ ($i, j = O, H, Cl, Li$) correspondant à un type de corrélations l de poids indiqué par le coefficient a_l qui se déduit de (IV-2) et (IV-1). 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 comparaisons aux autres éléments constituant la solution. De cette manière il est obtenu les trois fonctions de distribution

partielles $G_{XX}(r)$, $G_{XH}(r)$, $G_{HH}(r)$ en remplaçant b_i et c_i par leur valeurs .
Ainsi l'expression de $G_{XX}(r)$ correspondant aux corrélations XX entre les atomes autres que l'hydrogène s'écrit :

$$G_{XX}(r) = 0.6864g_{OO}(r) + 0.3707g_{OCl}(r) - 0.0851g_{OLi}(r) + 0.0501g_{ClCl}(r) - 0.046g_{CLi}(r) + 0.0052g_{LiLi}(r) \quad (IV-3)$$

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 :

$$G_{XX}(r) = 0.6846g_{OO}(r) + 0.3707g_{OCl}(r) - 0.0851g_{OLi}(r) + 0.0501g_{ClCl}(r) \quad (IV-3a)$$

Les fonctions partielles concernant les corrélations X-H entre l'hydrogène et un autre différent X et H-H entre deux hydrogènes sont respectivement exprimées par :

$$G_{XH}(r) = 0.8277g_{OH}(r) + 0.2236g_{ClH}(r) - 0.0513g_{LiH}(r) \quad (IV-4)$$

$$G_{HH}(r) = 1g_{HH}(r) \quad (IV-5)$$

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 appelée $Cl\alpha$ est obtenue[8] par une substitution isotopique du chlore $^{35}Cl/^{37}Cl$ sur un échantillon deutéré de $LiCl-6D_2O$ a l'état thermodynamique étudié. L'expression correspondante s'écrit :

$$G_{Cl\alpha} = 0.280g_{ClO}(r) + 0.642g_{ClD}(r) + 0.104g_{ClCl}(r) - 0.025g_{ClLi}(r) \quad (IV-6)$$

et étant donné les corrélations de paire, $g_{ClD}(r)$ est égale à $g_{ClH}(r)$, il vient :

$$G_{Cl\alpha} = 0.280g_{ClO}(r) + 0.642g_{ClH}(r) + 0.104g_{ClCl}(r) - 0.025g_{ClLi}(r) \quad (IV-6a)$$

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

$$G_{Cl\alpha} = 0.280g_{ClO}(r) + 0.642g_{ClH}(r) + 0.104g_{ClCl}(r) \quad (IV-6b)$$

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-6b) 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 insuffisante 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'appuyant sur ces données expérimentales, nous avons la possibilité d'ajouter d'autres contraintes, en particulier géométriques et de coordination, des constituants de l'électrolyte aqueux et de calculer les fonctions de corrélations de paire individuelles. Cela permet donc d'avoir des renseignements plus détaillées sur la structure du système.

b. paramètres structuraux et système microscopique de RMC

La densité atomique[13] $\rho(\text{at}/\text{\AA}^3)$ est calculée à partir de la concentration $c(\text{g}/\text{cm}^3)$ pour $R=6$ où six molécules d'eau correspondent à une molécule de LiCl. La température est fixée par les données

expérimentales constituées de quatre fonctions de distributions partielles présentées au paragraphe précédent qui sont $G_{XX}(r)$, $G_{XH}(r)$, $G_{HH}(r)$, $G_{Cl\alpha}$ où X est un atome autre que celui de l'hydrogène H et l'indice Cl représente toutes les corrélations entre l'atome du chlore compris et les autres espèces constituant la solution. L'électrolyte aqueux LiCl-RH₂O 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 un nombre maximum en se servant de contrainte supplémentaire dans la simulation RMC afin d'atteindre des propriétés structurales plus significatives du système en question.

c. Déroulement de la simulation

La configuration initiale est constituée de molécules H₂O qui sont soumises aux contraintes de coordination et dont les dipôles sont désordonnés[12]. Les atomes d'oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) tandis que les ions Li⁺ et Cl⁻ sont placés de façon aléatoire dans les interstices. La cellule élémentaire de simulation est cubique, de longueur L et contient le nombre total d'atomes N auquel correspond une densité calculée pour chaque état de l'électrolyte défini par une température T (Tableau IV-1.a). Les conditions aux limites utilisées pour répliquer la cellule élémentaire à l'infini simulent ainsi le système macroscopique. Les déplacements aléatoires des atomes $\delta_i(i=O, H, Cl, Li)$ et les distances de contact $\sigma_{ij}(i, j=O, H, Cl, Li)$ sont prises dans les mêmes conditions et l'ordre de grandeurs que celles de l'étude de l'eau pure[12] (Tableau IV-1.b).

	N _O	N _H	N _{Cl}	N _{Li}	N	ρ (at/Å ³)	L(Å)	T(°K)
Liquide [11,12]	864	1728	144	144	2880	0.09394	31.297	300
Surfondu [11,12]						0.09575	31.0993	162
Verre						0.09599	31.0734	120

Tableau IV-1.a: N_i indique le nombre d'atome de l'espèce i ($i=O, H, Cl, Li$), ρ la densité atomique totale et L la longueur de la boîte de simulation et T_{amb} est la température ambiante.

	OO	OH	OCl	OLi	HH	HCl	HLi	ClCl	CLi	LiLi
s_{ij} (Å)	2	0.7	2.6	1.6	0.95	1.7	2.2	3.75	2.9	3.2
$s_{ij}^{(0)}$ (Å)	3.0	0.94	2.8	2.0	1.55	2.25	2.7	4.9	4.8	3.2

Tableau IV-1.b: s_{ij} (Å) distances d'approche minimum entre les paires atomiques, $s_{ij}^{(0)}$ (Å) sont utilisées pour obtenir un fluide de sphères dures avant d'introduire les données expérimentales en simulation RMC

Le programme de simulation RMC[15] est d'abord exécuté sans utiliser les données expérimentales. On part de la configuration initiale avec les contraintes géométriques de la molécule H₂O. Les distances d'approche minimum supposées sont affectées 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 δ_i sont faibles pour les atomes O

et H, de l'ordre de 0.05\AA , afin de préserver la molécule H_2O et de $0,3\text{\AA}$ pour les ions Li^+ , Cl^- .

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 $G_{\text{XX}}(r)$, $G_{\text{XH}}(r)$, $G_{\text{HH}}(r)$ et $G_{\text{Cl}\alpha}(r)$ sont ensuite introduites avec une même déviation standard σ égale 0.01. Les courbes observées sont celle des fonctions de corrélations partielles $H_{ij}(r)$ ($i,j=\text{XX}, \text{XH}, \text{HH}, \text{Cl}\alpha$). Le paramètre χ_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 δ_i et en calculant le taux d'acceptation correspondant pour contrôler la progression des itérations. Quand χ_i^2 atteint sa valeur minimale la convergence est atteinte. Au fur et à mesure du processus de convergence, les courbes calculées sont comparées à celle de l'expérience jusqu'à l'amélioration du niveau de concordance. A la convergence le taux d'acceptation est relativement bas, de l'ordre de 5% à 6%, ceci est dû aux nombreuses contraintes imposées.

REFERENCES CHAPITRE IV

- [1] N. A. Hewish, J. E. Enderby, W. S. Howells, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 16, 1777-1791, (1983).
- [2] G. W. Neilson, J. E. Enderby, *Proc. Soc. Lond. A* 390, 353-371, (1983).
- [3] T. Takamuku, M. Ihara, T. Yamaguchi, H. Wakita, *Z. Naturforsch.* 47a, 485-492, (1992).
- [4] C. A. Angell, E. J. Sare, *J. Chem. Phys.* 49, 4713, (1968), 52, 1058, (1970).
- [5] R. Cohen-Adad, J. Lorimer, "Solubility data", Pergamon Press, New-York, (1985).
- [6] N. J. Tao, G. Li, H. Z. Cummins, *Phys. Rev.* B43, 7, (1990).
- [7] Thèse A. El Hachadi, "Nucléation et croissance de la glace dans l'électrolyte LiCl-RH₂O, avec R >6 défini comme un milieu hétérogène composé de microdomaine "d'eau" et de LiCl-6H₂O", n° 109-91 (1991).
- [8] J. Dupuy, P. Carmona, J. F. Jal, A. K. Soper, *J. Phys. Condens Matter* 3, 551-567, (1991).
- [9] P. Bopp, I. Okada, H. Ohtaki, K. Heinzinger, *Z. Naturforsch.* 40a, 116-125 (1985).
- [10] B. Prevel, Thèse, "Relations entre les propriétés dynamiques et description structurale déterminées par la diffusion neutronique, dans l'électrolyte aqueux LiCl-RH₂O apte à former un verre", n° 186-93 (1993).
- [11] M. Kotbi, H. Xu, *Mol. Phys.*, Vol. 94, No. 2, 373-384, (1998).
- [12] M. Kotbi, Thèse, "Etude Structurale d'une solution Aqueuse de Chlorure de Lithium LiCl-6H₂O par la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC)", Doctorat d'Etat, (1999).
- [13] C. A. Angell, L. M. Torell, *J. Chem. Phys.* 78 (2), 937, (1983).
- [14] E. A. Pavlatov, A. K. Rizos, G. N. Papatheodorou, G. Fytas, *J. Chem. Phys.* 94, 1, 224, (1991).
- [14] B. Prével, J. F. Jal, J. Dupuy-Philon, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, 103, 1886, (1995).
- [15] R. L. McGreevy, M. A. Hove and J. D. Wicks, *RMCA Version 3*, (1993).

Chapitre V

Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous présentons l'analyse des résultats obtenus lors des simulations RMC effectuées avec contrainte supplémentaire de potentiel, ainsi que les différentes conclusions concernant la comparaison de nos résultats à ceux obtenus dans des travaux antérieurs[1]. En effet nous retenons les configurations convergées pour déterminer les fonctions de distribution radiales partielle et de paire, pour observer les corrélations radiales, et par suite observer certains paramètres structuraux de notre système à l'état vitreux. Nous poursuivons la simulation RMC pour collectionner d'autres configurations convergées afin d'examiner les Corrélations angulaires.

Avant de présenter les résultats de notre simulation RMC utilisant la contrainte supplémentaire de potentiel, nous avons jugé bon de reprendre les résultats des simulations RMC des travaux précédents, afin de mettre en évidence certains artefacts apparus lors de la simulation sans contrainte supplémentaire, et par suite proposer une procédure introduisant un modèle de potentiel comme contrainte supplémentaire.

A. SIMULATION RMC SANS CONTRAINTE SUPPLEMENTAIRE

I. Corrélations Radiales

I. 1. Corrélations Partielles Radiales

Les résultats de la simulation RMC concernant les quatre fonctions de distribution partielles (FDP), $G_{XX}(r)$, $G_{XH}(r)$, $G_{HH}(r)$, $G_{Cl\alpha}(r)$ représentées par leurs fonctions équivalentes $H_{\gamma\beta}(r) = G_{\gamma\beta}(r) - 1$ ($\gamma, \beta = X, H$ et $\gamma = Cl, \beta = \alpha$) montrent une bonne concordance avec les courbes expérimentales (Figure V-1.a/b/c/d). La fonction $H_{HH}(r)$ est bien reproduite, résultat attendu, étant donnée qu'elle est la seule fonction obtenue directement par l'expérience. Nous pouvons remarquer tout de même que les pics intramoléculaires dans les partielles calculées $H_{XH}(r)$ $H_{HH}(r)$ (Figure V-1.b/c) sont de forte intensité. Sachant que pour $r < 1.5 \text{ \AA}$, les corrélations oxygène-hydrogène sont les plus importantes dans la

fonction $H_{XH}(r)$, et ceci est dû aussi aux trois contraintes imposées à la molécule d'eau dans le domaine intramoléculaire.

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

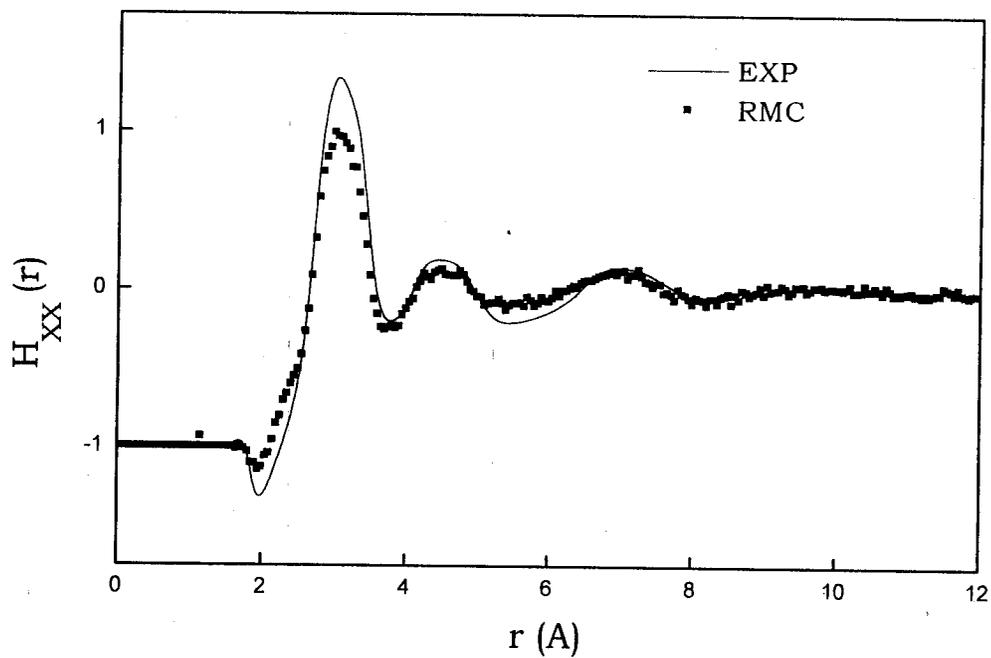


Figure V-1.a Fonction de
Corrélations Partielles $H_{XX}(r)$

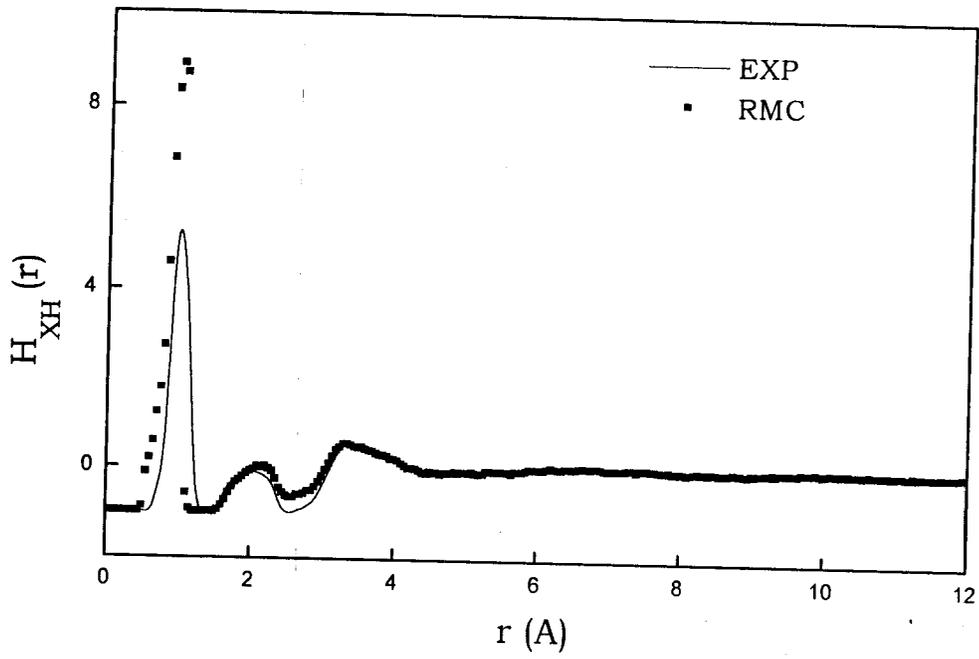


Figure V-1.b Fonction de Corrélations Partielles $H_{XH}(r)$

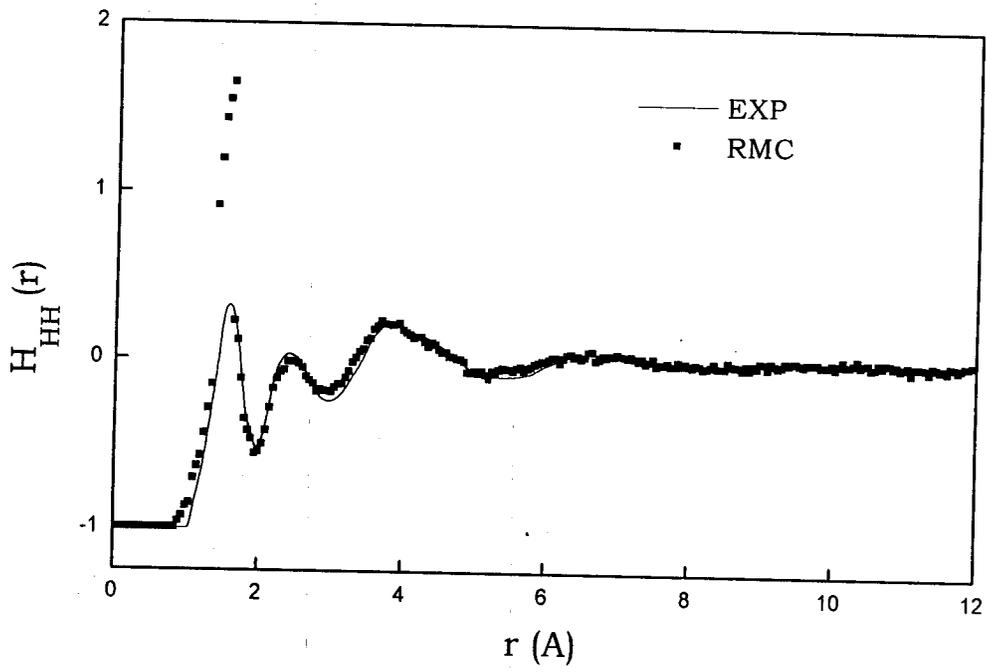


Figure V-1.c Fonction de Corrélations Partielles $H_{HH}(r)$

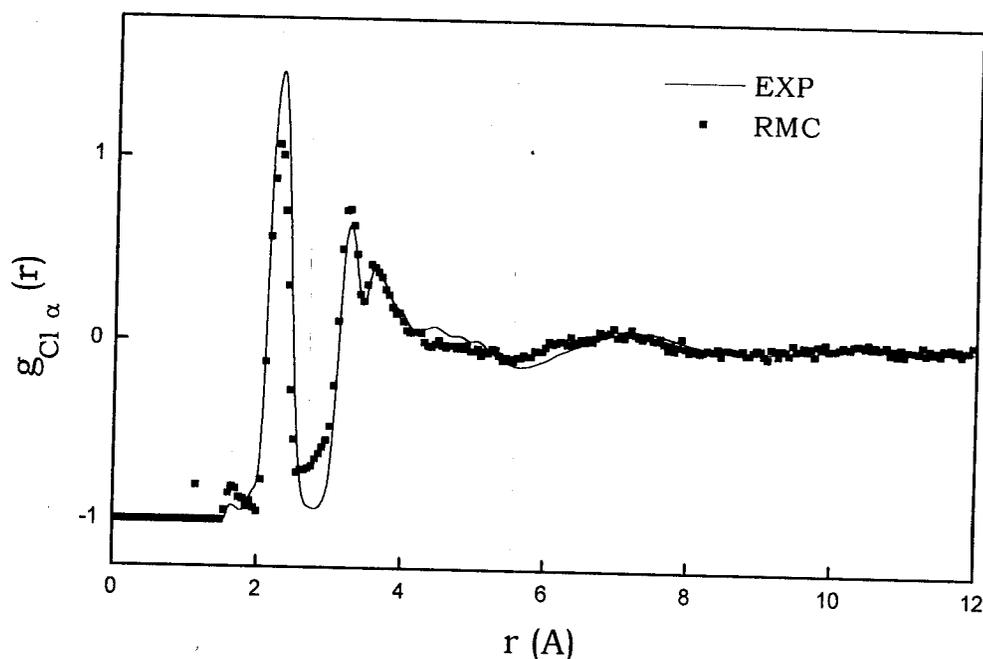


Figure V-1.d Fonction de Corrélations
Partielles $H_{Cl\alpha}(r)$

I. 2. corrélations radiales de paire

a. corrélations eau-eau

Les Fonctions de Distribution de Paire (FDP) entre deux atomes de la molécule H_2O sont représentées pour l'état thermodynamique de verre par rapport à l'eau[2,5] pure à la température ambiante dans les figures V-2.a/b/c. Considérons d'abord $g_{OO}(r)$ qui représente les principales corrélations intermoléculaires de H_2O . La position du sommet principal de $g_{OO}(r)$ à 2.98\AA n'est pas affectée par la présence des ions, mais nous notons que celui de la solution en question a présenté un petit pic artificiel à 3.2\AA , cet artefact semble être engendré par le nombre limité de données expérimentales. Ce pic a été aussi attribué à la remontée brutale du premier sommet de la fonction de corrélation chlore $H_{Cl\alpha}$ (Figure V-1.d) qui est à la même position, mais ceci ne nuit pas de façon significative à l'allure générale des deux fonctions pour décrire le système étudié.

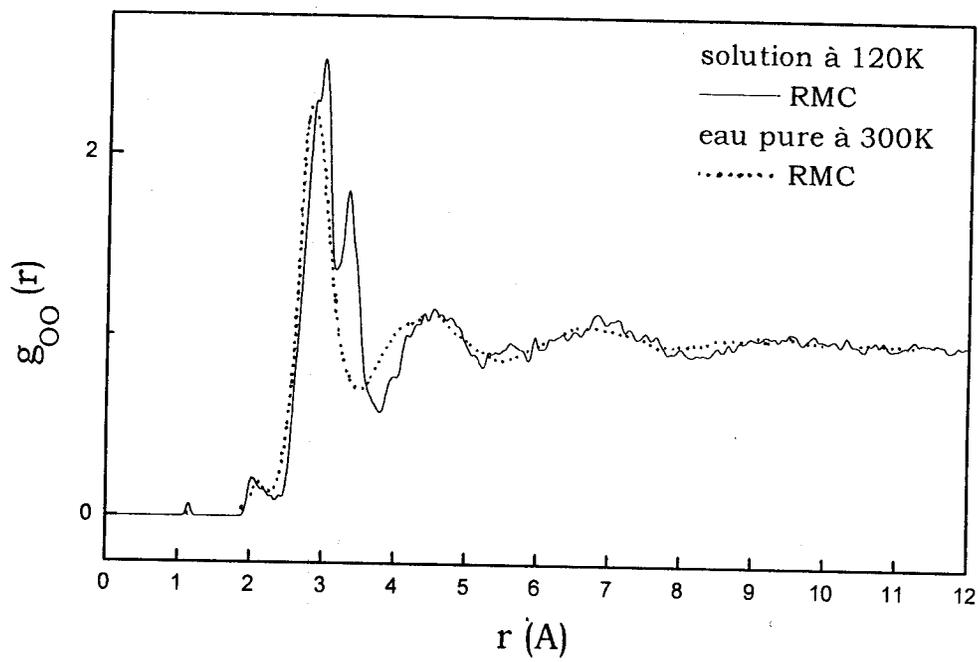


Figure V-2.a Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{OO}(r)$

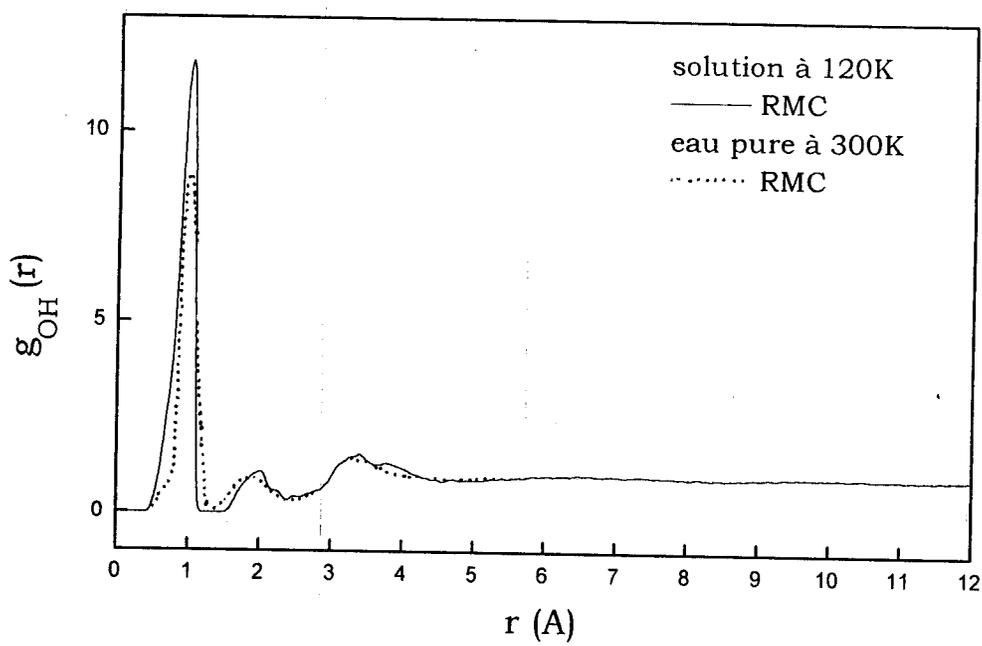


Figure V-2.b Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{OH}(r)$

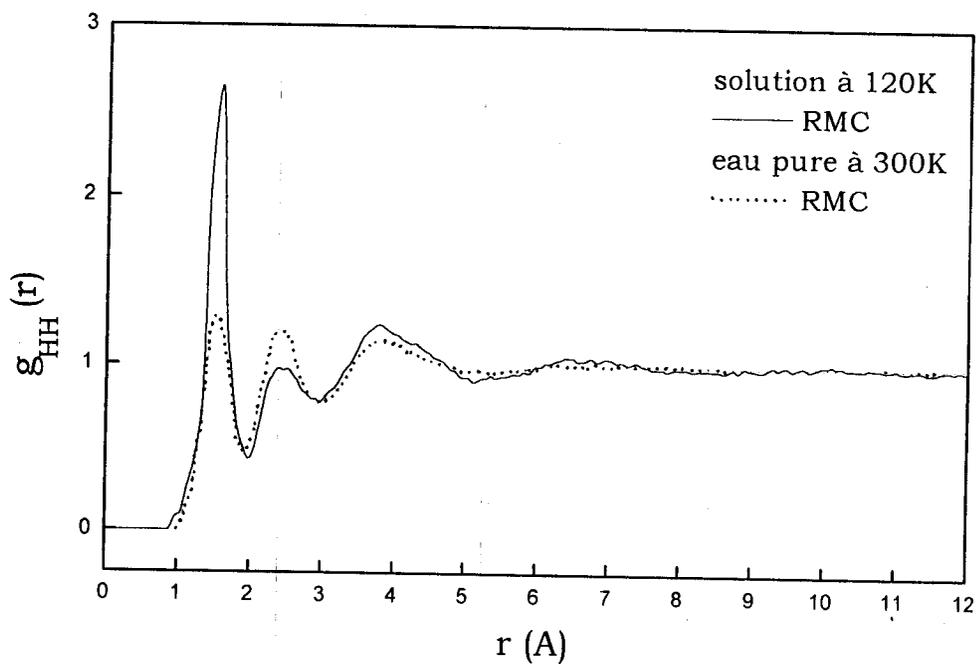


Figure V-2.c Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{HH}(r)$

Concernant les autres fonctions $g_{OH}(r)$ et $g_{HH}(r)$ les pics correspond aux structures intramoléculaires sont très prononcés, ceci indique que la conformation de la molécule d'eau est suffisamment stable au cours de la simulation. Au niveau intermoléculaire, les sommets de la première coordination dans la solution et dans l'eau pure[2,5] sont similaires, légèrement plus structuré dans le cas du verre, Ils sont décalés à droite de ceux de l'eau pure aux valeurs supérieures de r (Figure V-2.a/b/c), ce qui est dû sans doute à la présence des ions. Remarquons aussi que les positions des pics intramoléculaires, de $g_{OH}(r)$ et $g_{HH}(r)$, correspondant à la solution sont les mêmes.

b. corrélations eau-ion

Un prépic artificiel apparaît à 2.5\AA et à 2.2\AA dans les fonctions de distributions $g_{OCl}(r)$ et $g_{OLi}(r)$ respectivement (Figure V-3.a/b).

Concernant les autres fonctions présentant les corrélations eau-ions, aucun changement visible est à signaler.

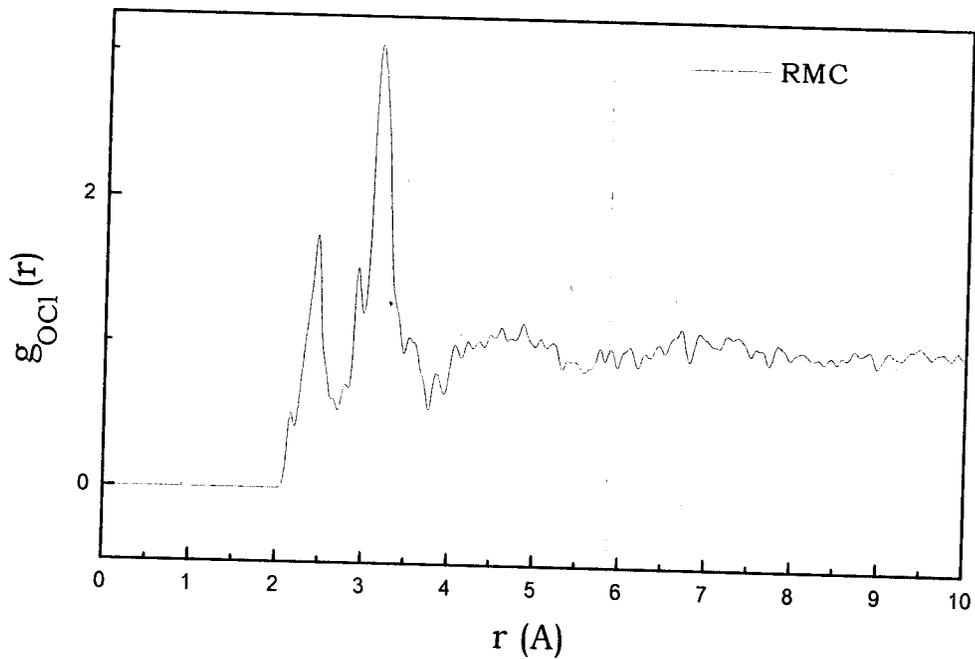


Figure V-3.a Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{OCl}(r)$

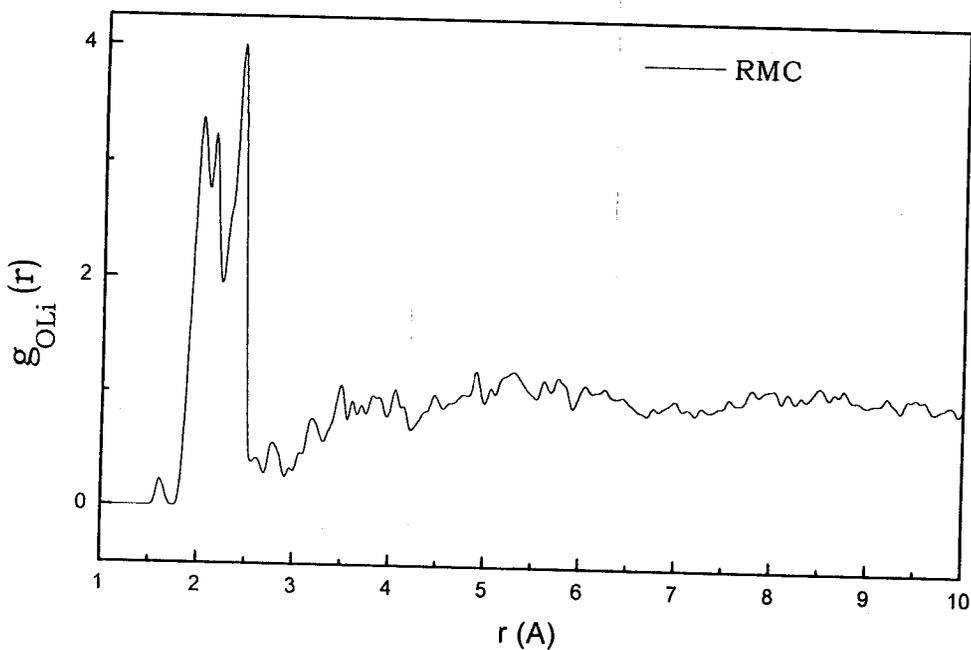


Figure V-3.b Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{OLi}(r)$

c. corrélations ions-ions

Pour les corrélations ions-ions, aucune structure visible n'a pu être observée. Seul un pic attractif qui apparaît à une distance de 3.98Å dans

la fonction $g_{\text{ClLi}}(r)$ (Figure V-4.a/b/c). Les courbes RMC sont très bruitées et aucune structure n'est visible. La conclusion que l'on peut tirer de la simulation est que le nombre de données expérimentales est trop limité pour espérer examiner ce type de corrélations.

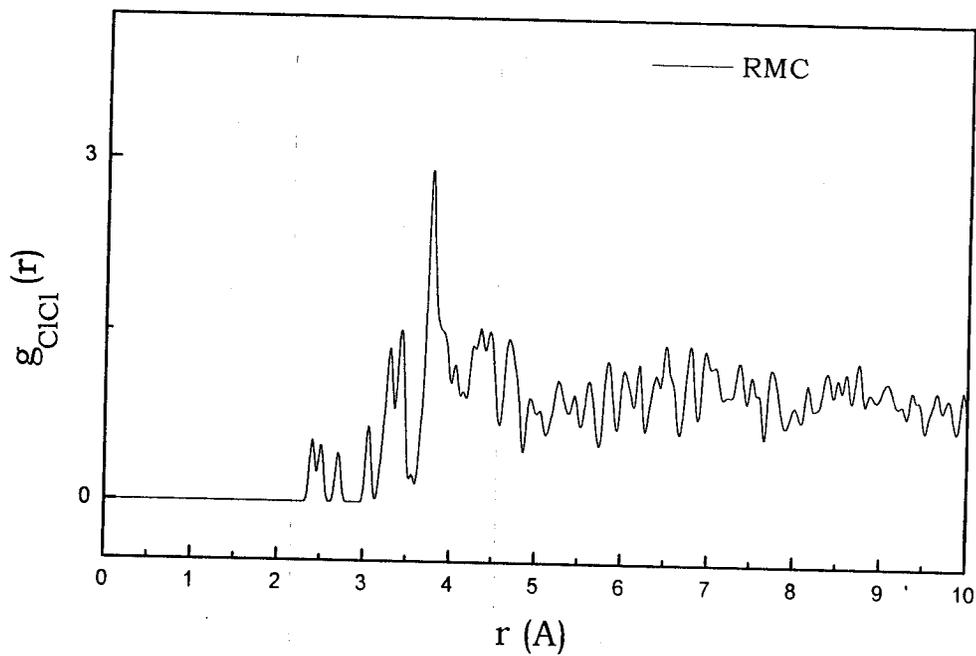


Figure V-4.a Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{\text{ClLi}}(r)$

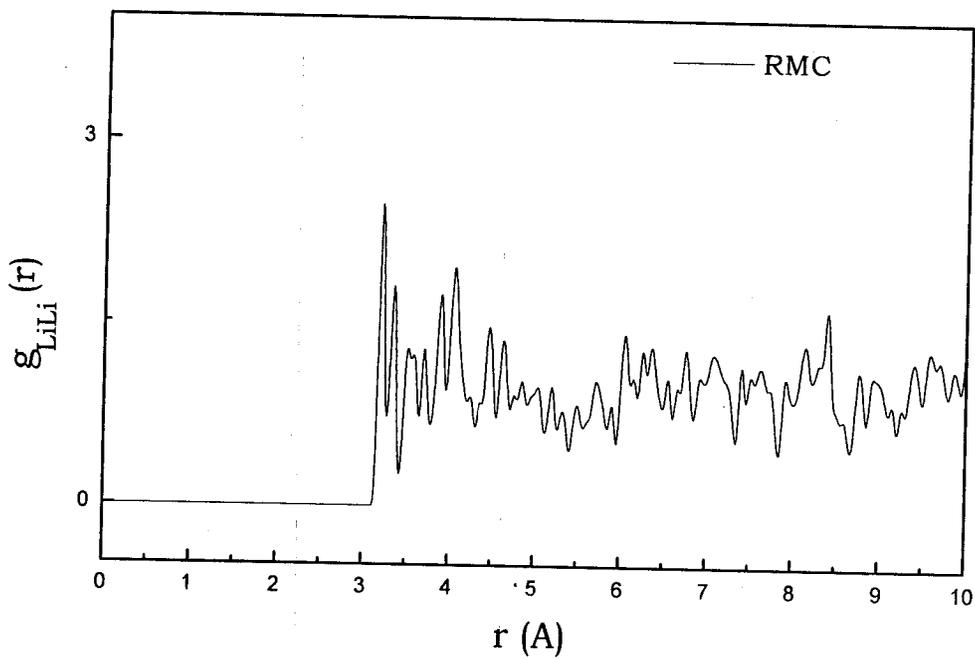


Figure V-4.b Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{\text{LiLi}}(r)$

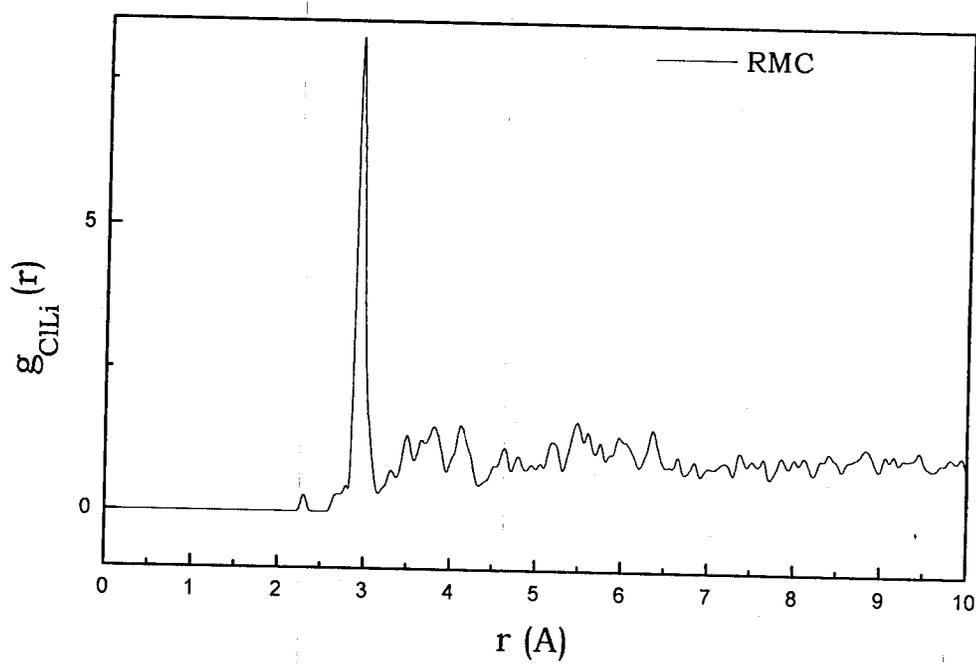


Figure V-4.c Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{CLi}(r)$

B. SIMULATION RMC AVEC CONTRAINTE SUPPLEMENTAIRE

L'étude de l'électrolyte aqueux $\text{LiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de simulation Monte Carlo Inverse (RMC) nous a permis de réaliser des configurations à trois dimensions compatibles avec les données expérimentales disponibles[3,6]. En partant de quatre fonctions de distributions partielles expérimentales, et à l'aide des fonctions de paires calculées par RMC, on a pu observer les corrélations radiales et angulaires de l'électrolyte aqueux à l'état vitreux.

Les résultats obtenus lors de la simulation RMC ont révélé certaines anomalies se traduisant par l'apparition de certains pics satellites, notamment dans les fonctions de distribution $g_{\text{OO}}(r)$, $g_{\text{OCl}}(r)$. Les pics artificiels figurant dans les fonctions de distribution radiales rendent les sommets principaux plus larges, ce qui conduit à des nombres de coordinences surestimés[2]. Notre but principal étant d'améliorer ces résultats et d'établir une procédure servant à améliorer les résultats des différentes simulations RMC en cas de manque de données expérimentales supplémentaires.

I. Test d'un potentiel déjà utilisé en Dynamique Moléculaire (MD)

Afin d'améliorer les résultats obtenus par RMC et d'éliminer ces structures artificielles, nous proposons une autre contrainte supplémentaire, cette dernière consiste à introduire un modèle de potentiel d'interaction avec un poids w inférieur ou égal à l'unité.

Avant d'introduire le modèle de potentiel que nous proposons comme contrainte supplémentaire, nous avons jugé bon de tester cette procédure à l'aide d'un modèle de potentiel déjà utilisé dans une simulation de Dynamique Moléculaire (MD)[7] pour l'étude structurale de l'électrolyte aqueux $\text{LiCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (V-7.a/b/c), (V-8.a/b/c/d), (V-9.a/b/c) représentant

respectivement les corrélations eau-eau, eau-ions ainsi que les corrélations ions-ions.

- Corrélations eau-eau

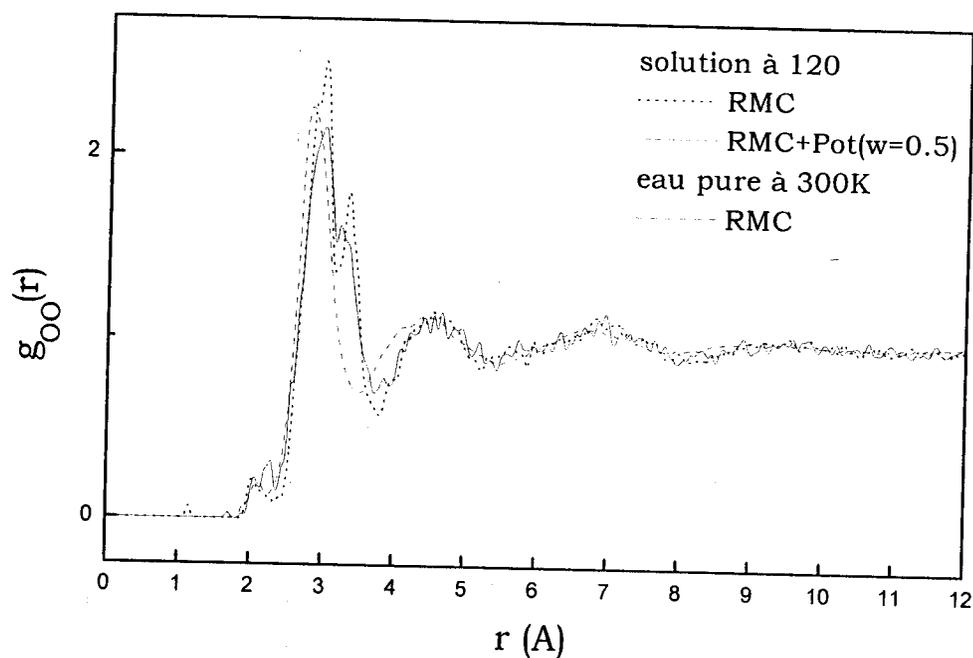


Figure V-7.a Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{OO}(r)$

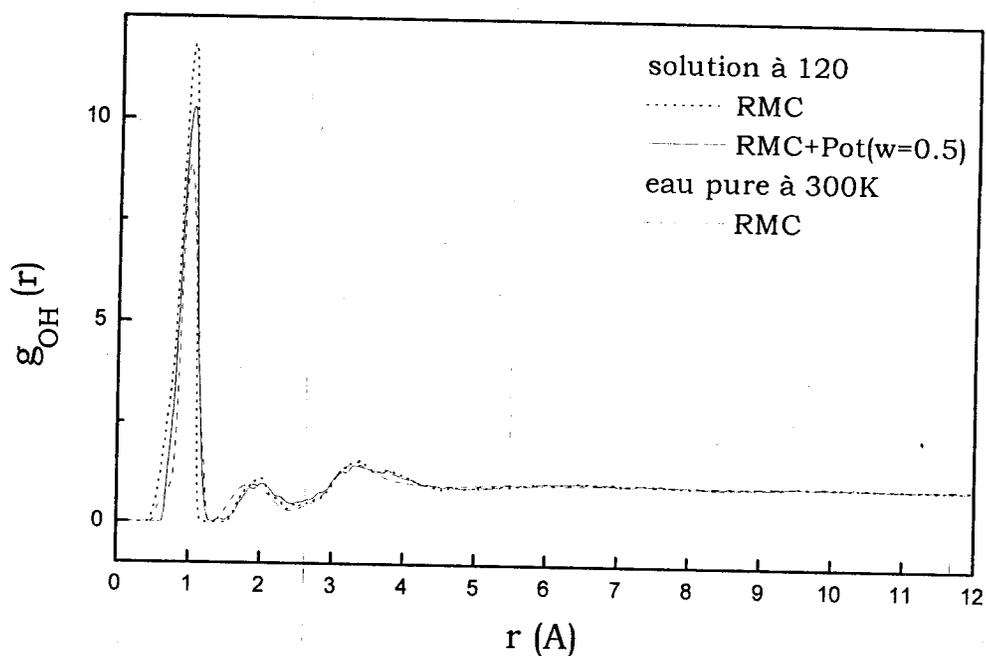


Figure V-7.b Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{OH}(r)$

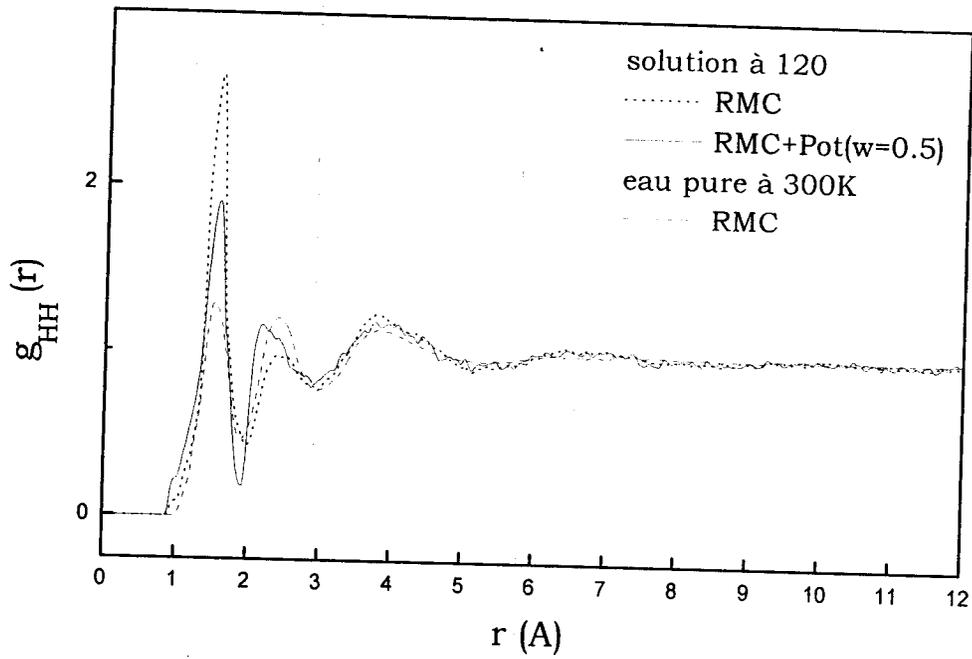


Figure V-7.c Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{HH}(r)$

- Corrélations eau-ions

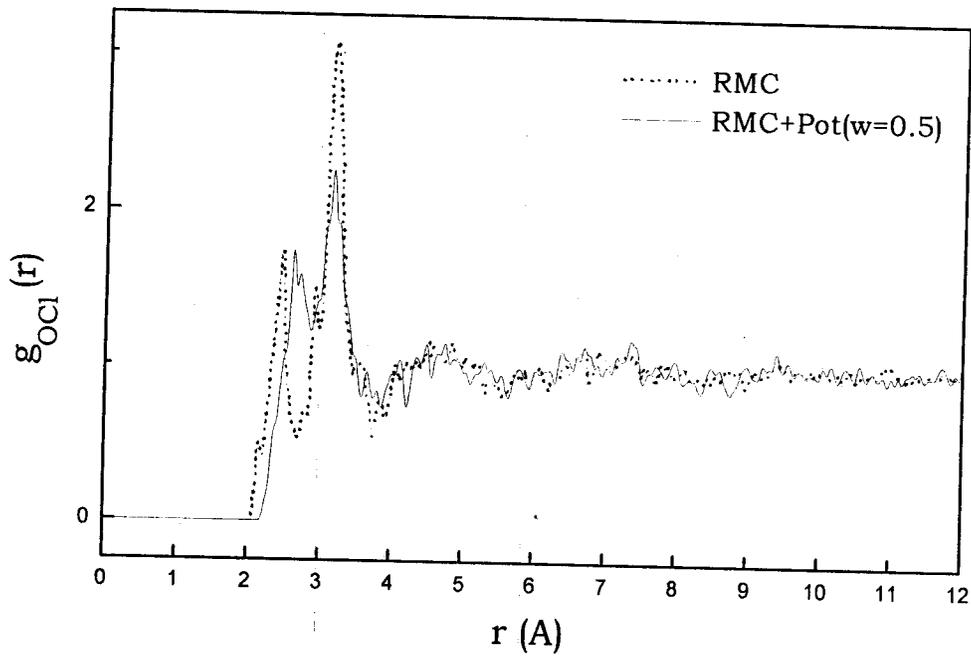


Figure V-8.a Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{OCl}(r)$

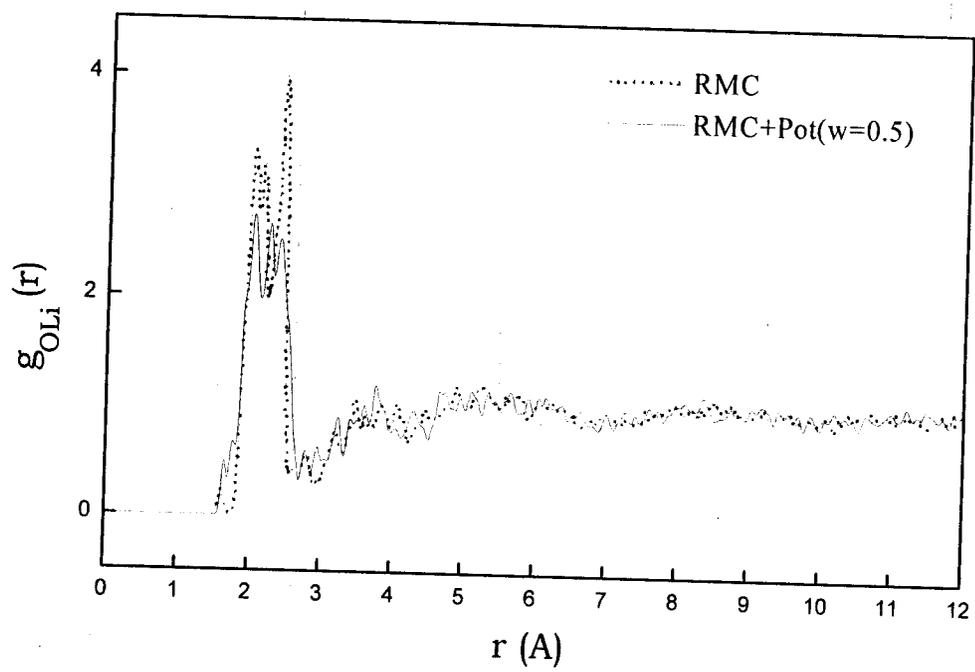


Figure V-8.b Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{OLi}(r)$

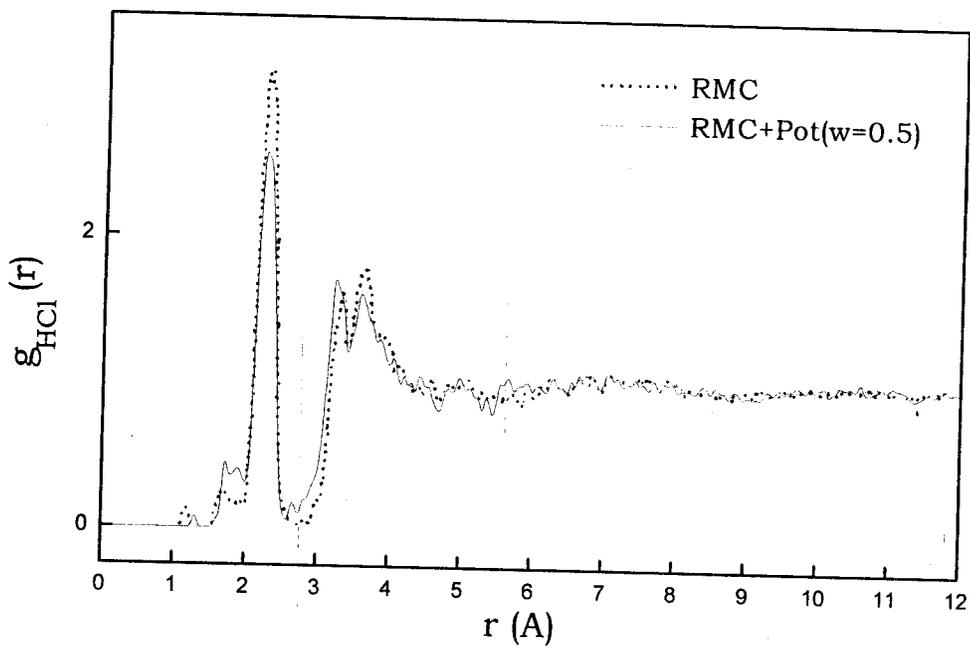


Figure V-8.c Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{HCl}(r)$

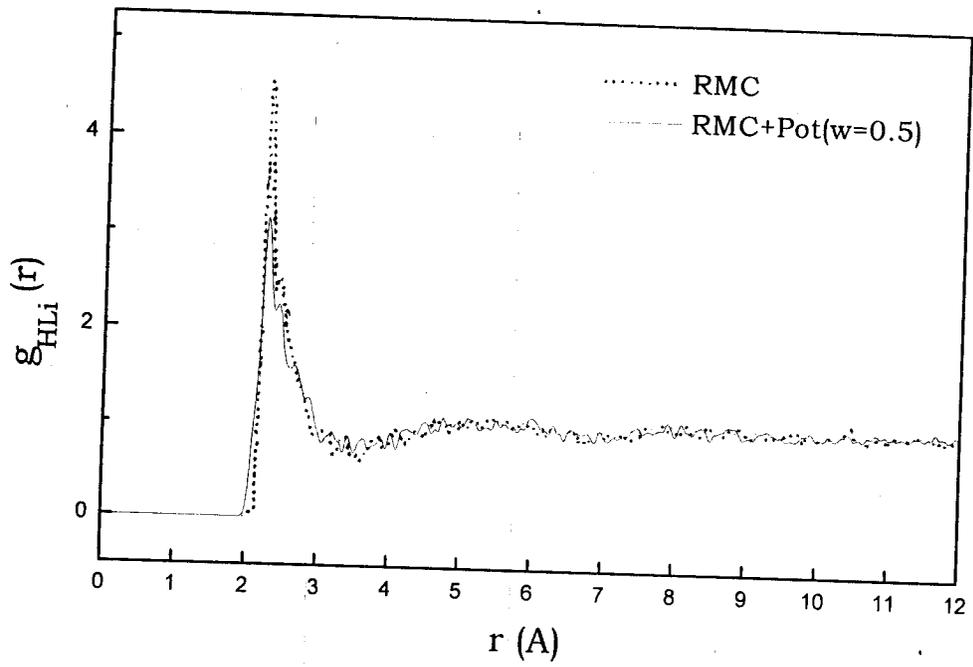


Figure V-8.d Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{\text{HLi}}(r)$

- Corrélations ions-ions

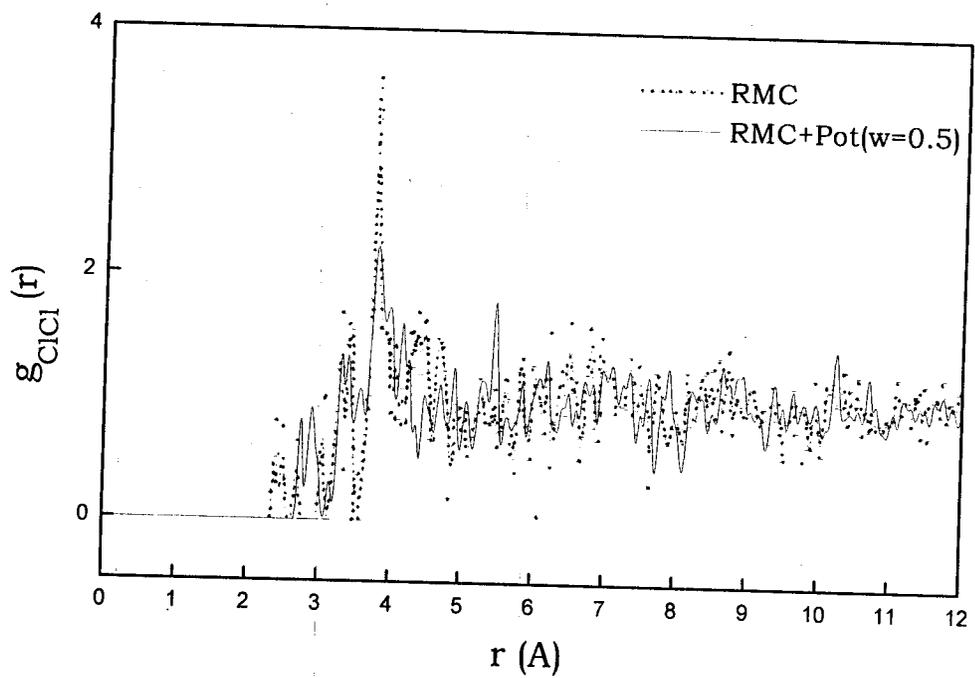


Figure V-9.a Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{\text{ClCl}}(r)$

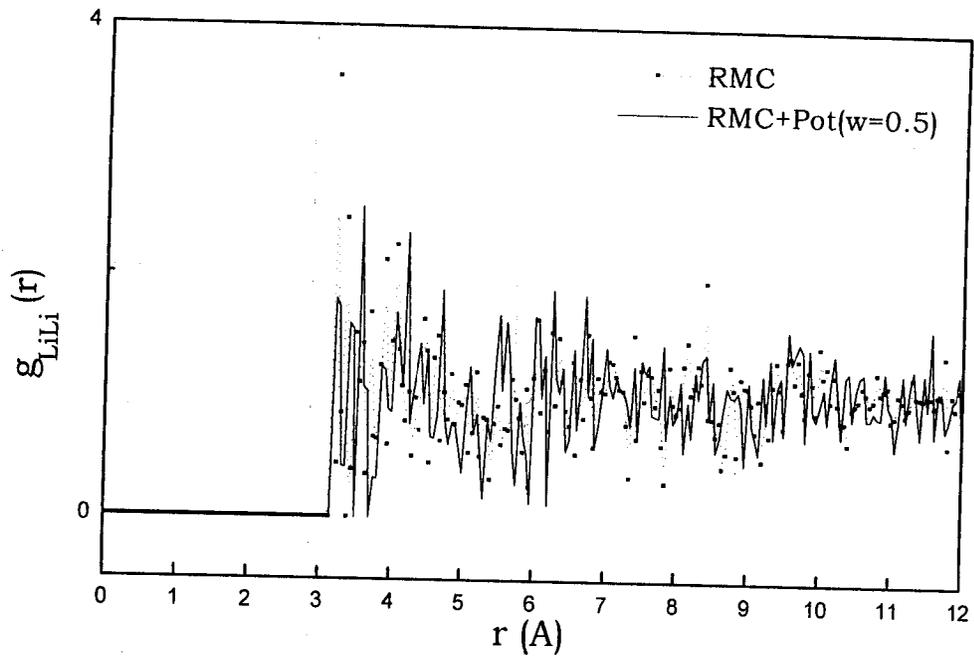


Figure V-9.b Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{LiLi}(r)$

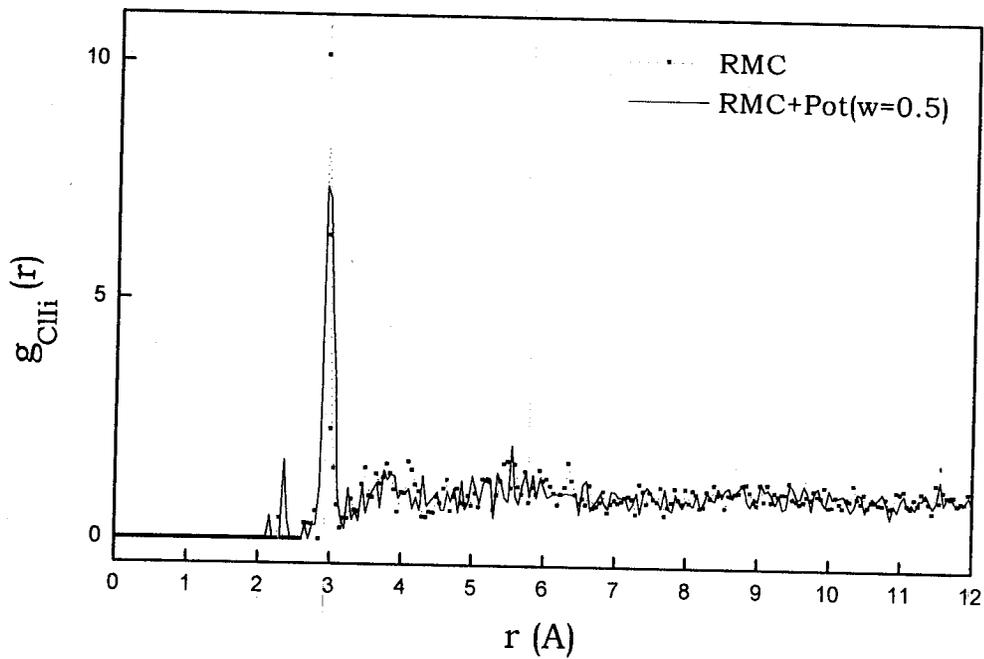


Figure V-9.c Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{CLi}(r)$

L'introduction de ce modèle de potentiel, montre clairement l'amélioration des résultats obtenus par RMC. En effet, les structures artificielle tendent à disparaître. Les résultats obtenus par cette méthode

sont qualitativement bons, et par suite confirment la validité de cette procédure.

II. Introduction du Potentiel Proposé

Après avoir confirmé l'efficacité de la contrainte supplémentaire de potentiel dans la simulation RMC par le test effectué précédemment, le choix d'un modèle de potentiel adéquat s'avère nécessaire dans notre cas. Les interactions se manifestant dans notre solution d'électrolyte sont essentiellement de deux types; les interactions de longue portée (Coulombiennes) et les interactions de courte portée (type Lennard-Jones).

Dans un premier temps, on introduit un potentiel de Coulomb pour toutes les entités atomiques constituant la solution. Ensuite, dans un autre cas ce qui constitue le but principal de ce travail, un potentiel de Lennard-Jones additionné à celui de Coulomb pour l'atome d'oxygène, représentant une molécule d'eau. Nous espérons par là obtenir une amélioration des courbes obtenues par RMC, et par suite éliminer les structures artificielles apparues dans les fonctions $g_{OO}(r)$, $g_{eau-ions}(r)$ et $g_{LiCl}(r)$, ainsi que dans les fonctions de distribution orientationnelles et précisément dans la fonction de distribution $g_{cc}(r)$.

La molécule d'eau est représentée par des charges partielles en unité électronique respectivement de -0.8476 pour l'oxygène et de $+0.4238$ pour chacun des atomes hydrogène[9] (Tableau V-1). Dans l'expression du potentiel de Coulomb

$$u_{ij} = k\alpha_i \alpha_j e^2 / r_{ij}^2 \quad (V-1)$$

$e=1.6 \cdot 10^{-19}C$ et $K=9 \cdot 10^9$ sont les paramètres usuels et α_i la fraction de

charge en unité électronique affectée aux atomes i ou j comme le montre le tableau suivant:

i	O	H	Li ⁺	Cl ⁻
α_i	-0.8476	+0.4238	+1	-1

Tableau V-1 α_i représente la fraction de charges partielle en unité de charge de l'électron $|e|$ attribuées aux espèces atomiques i constituant la solution.

Le potentiel choisi pour l'oxygène résulte de l'addition du potentiel de Coulomb et de celui de Lenard-Jones s'écrivant comme suit:

$$U_{OO} = K \frac{\alpha_{OO}^2 e^2}{r_{OO}} + 4\epsilon_{OO} \left[\left(\frac{\sigma_O}{r_{OO}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_O}{r_{OO}} \right)^6 \right] \quad (V-2)$$

avec les constantes relatives à l'oxygène: $\epsilon_{OO}/k_B = 78.2K$ et $\sigma_O = 3.166\text{\AA}$

Une fois l'énergie totale U calculée, l'exposant $\chi^2/2$ devient:

$$\chi^2 \rightarrow \sum_i \sum_j \left\{ [G_i^{\text{EXP}}(r_{ij}) - G_i^{\text{RMC}}(r_{ij})]^2 / 2\sigma^2 \right\} + wU/k_B T \quad (V-3)$$

Le potentiel proposé est introduit avec un poids w de 0.5 et 1.

II. 1. Corrélations Radiales

a. Corrélations Radiales Partielles

Nous nous sommes contenté d'observer les résultats obtenus correspondant à un temps de simulation égal à celui du premier cas. La qualité de la convergence des courbes est observée à travers les fonctions de distribution partielles FDP représentées aux figures (V-10.a/b/c/d). En

comparant avec le cas sans cette contrainte supplémentaire, l'écart entre les courbes obtenues par RMC avec contrainte supplémentaire de potentiel et les courbes expérimentales n'est pas très accru. La concordance est qualitativement bonne et à travers les fonctions de distribution de paires radiales calculées, $g_{ij}(r)$ ($i,j=O,H,Cl,Li$) les corrélations radiales sont observées.

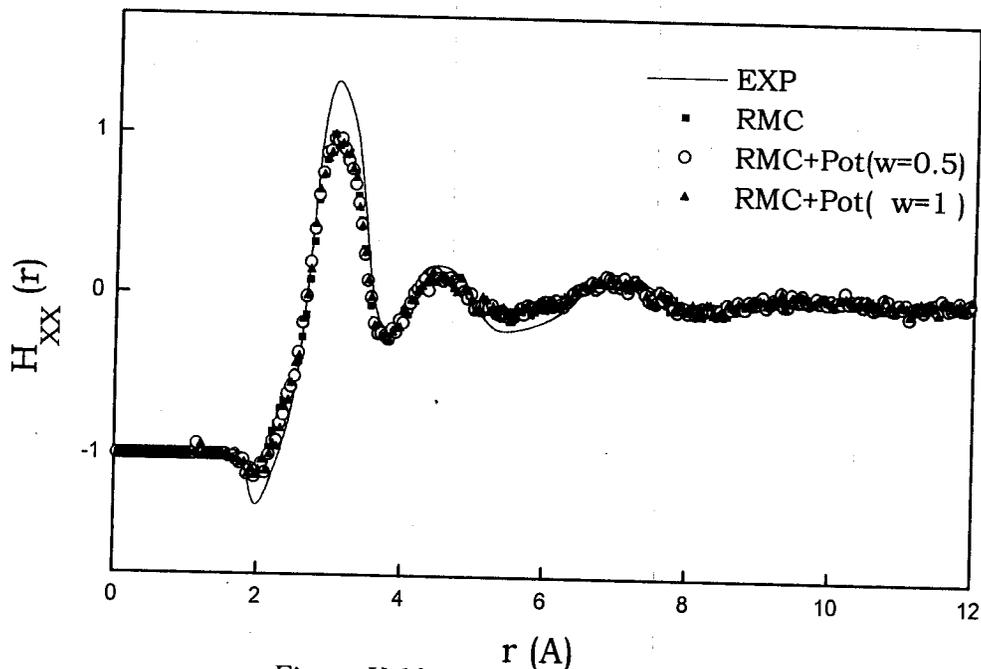


Figure V-10.a Fonction de Corrélations

Partielles $H_{XX}(r)$

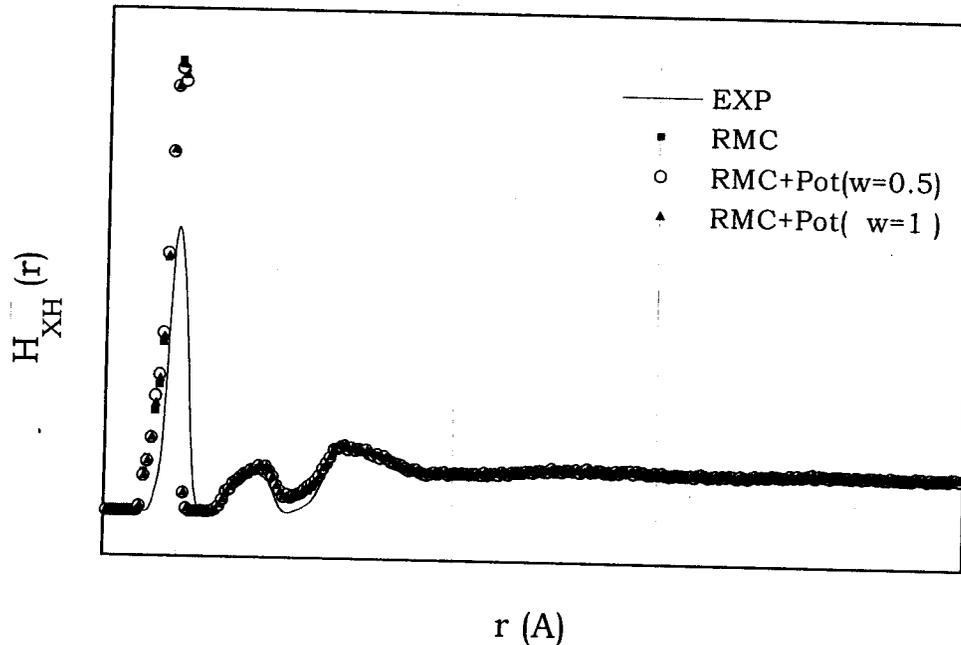


Figure V-10.b Fonction de Corrélations

Partielles $H_{XH}(r)$

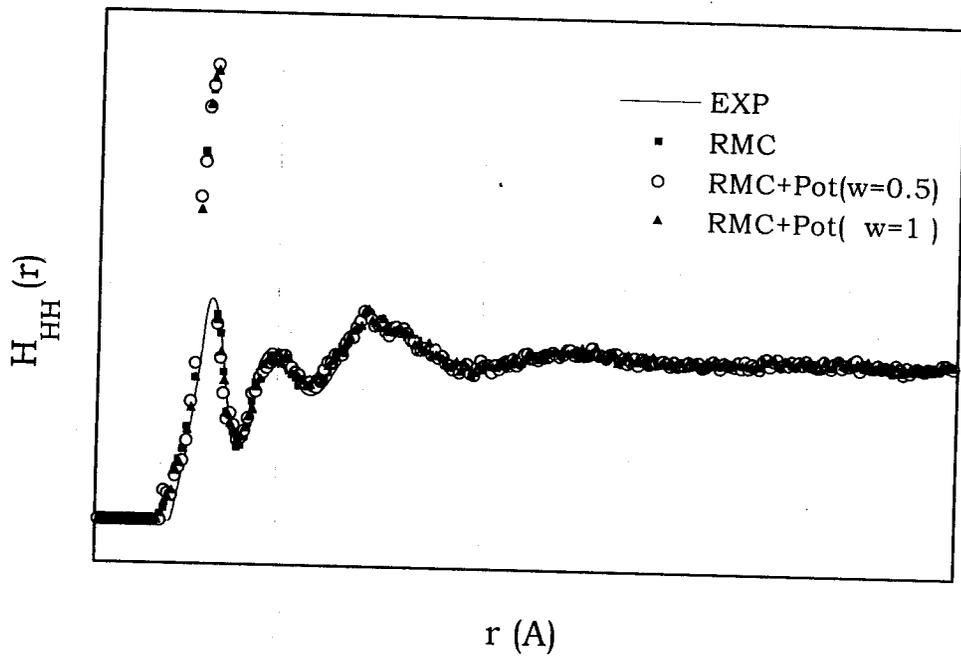


Figure V-10.c Fonction de Corrélations

Partielles $H_{HH}(r)$

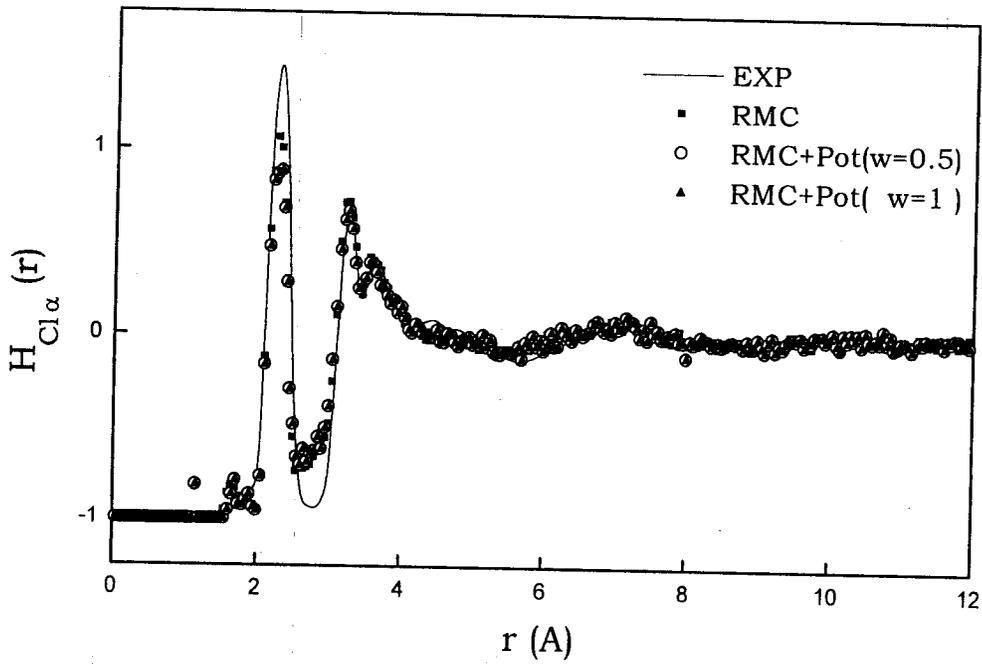


Figure V-10.d Fonction de Corrélations

Partielles $H_{Cl_\alpha}(r)$

b. Corrélations de Paire Radiales

Alors que les résultats obtenus dans des travaux antérieurs[2], montrent une faible amélioration des courbes $g_{ij}(r)$, les nôtres montrent à travers la figure (V-11.a) une amélioration significative. En effet nous le remarquons, le pic artificiel situé à la distance 3.1\AA dans le sommet principal de la fonction de distribution $g_{OO}(r)$ tend à disparaître complètement. Le prépic observé dans la fonction de distribution $g_{ClO}(r)$ avant l'introduction de la contrainte supplémentaire à 2.3\AA a aussi tendance à disparaître et le premier minimum de la fonction $g_{LiO}(r)$ s'est beaucoup amélioré rendant la première coordination à 2.1\AA mieux visible (Figure V-12.a/b). Pour les autres fonctions de distribution de paires radiales, nous ne remarquons pas de changements considérables par rapport au cas précédent, mais nous signalons que l'aspect global montré par les autres fonctions calculées s'est nettement amélioré. Les fonctions de distribution de paire radiales ions-ions ne montrent aucune structure notable (Figure V-13.a/b/c) et il semble qu'elle sont dominée par les diamètres de sphères dures introduites au début du calcul par RMC pour tenir compte de la taille des espèces du système étudié. Il est aussi à noter que la contrainte supplémentaire a rendu le pic attractif figurant dans la fonction de distribution $g_{ClLi}(r)$ un peu plus large (Figure V-13/c). Ceci donne aussi à l'allure générale de cette fonction une structure plus améliorée à la distance de la première coordination, chose qui n'est pas tout à fait remarquable dans les deux autres fonctions de distributions ions-ions (Figure V-13.b/c).

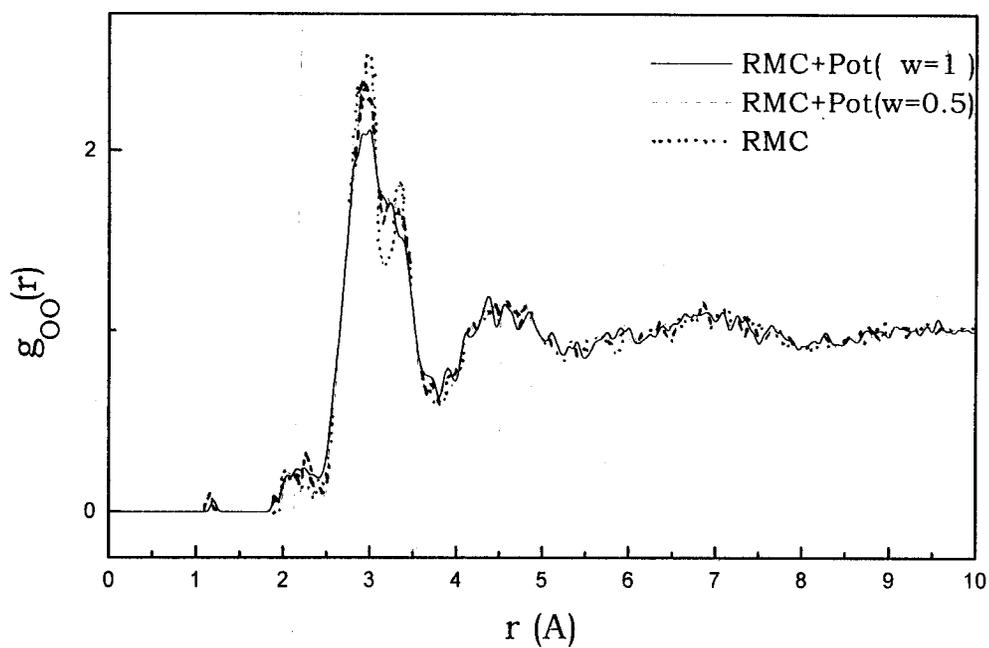
- Corrélations eau-eau

Figure V-11.a Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{OO}(r)$

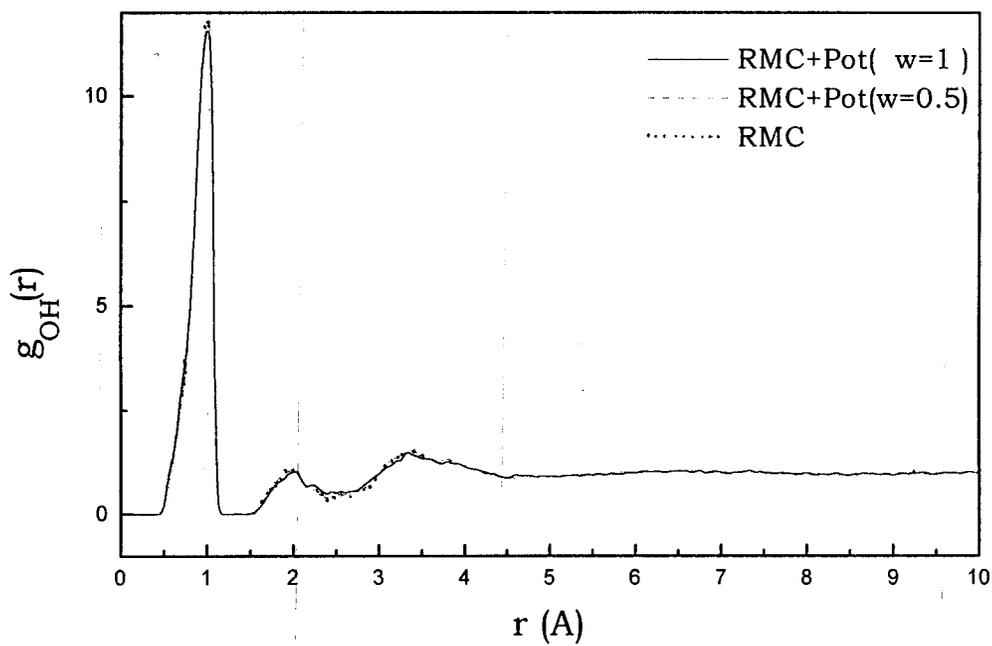


Figure V-11.b Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{OH}(r)$

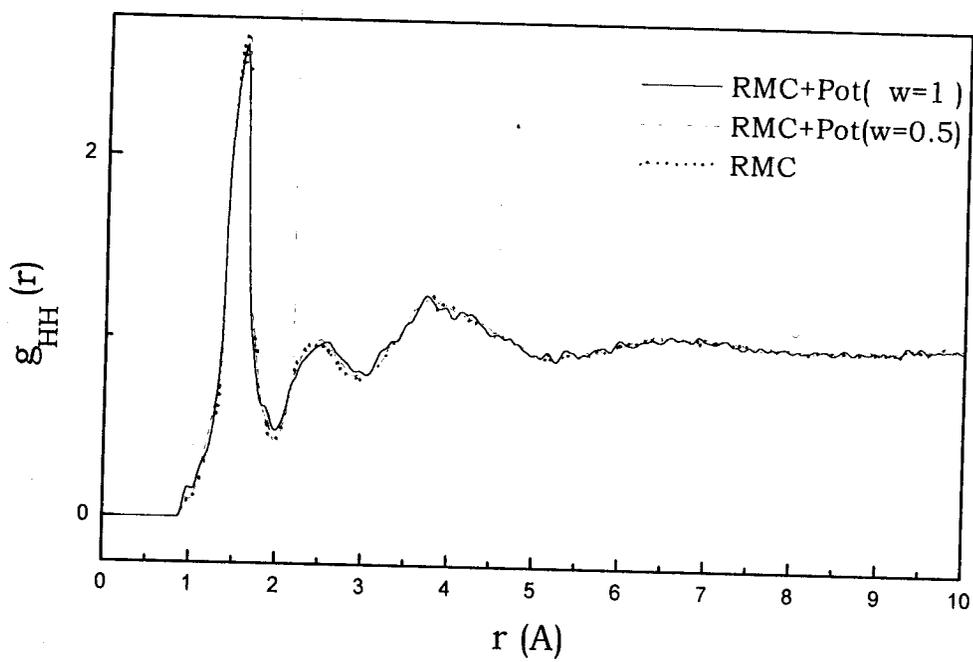


Figure V-11.c Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{HH}(r)$

- Corrélations eau-ions

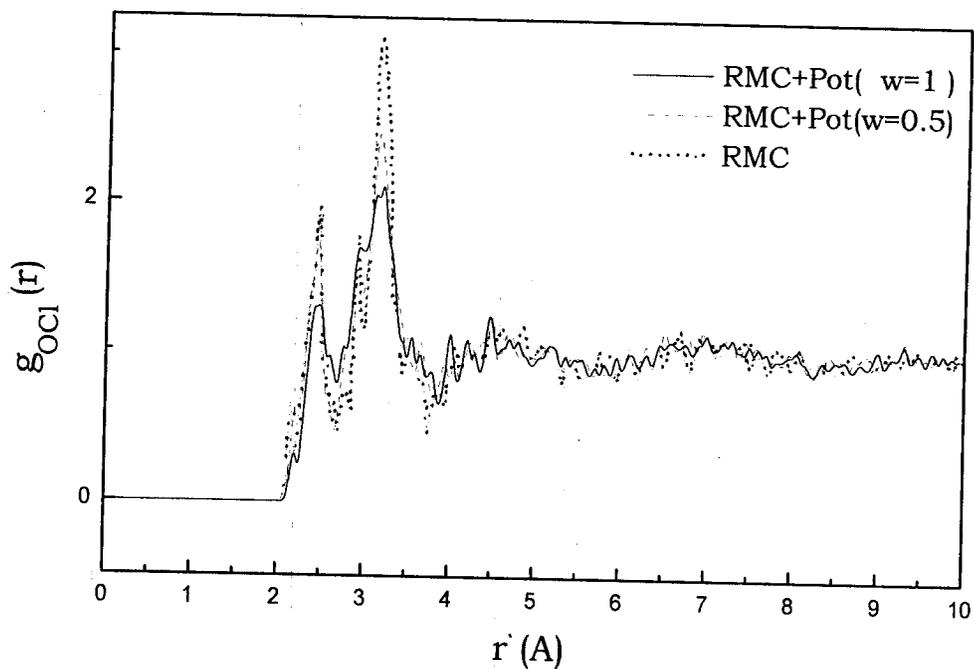


Figure V-12.a Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{OCl}(r)$

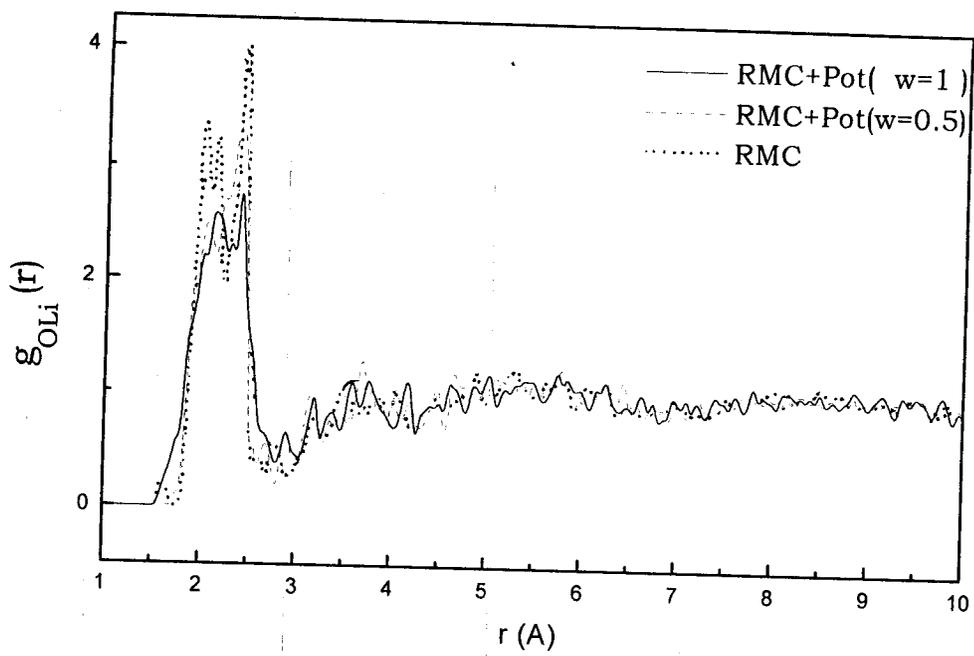


Figure V-12.b Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{OLi}(r)$

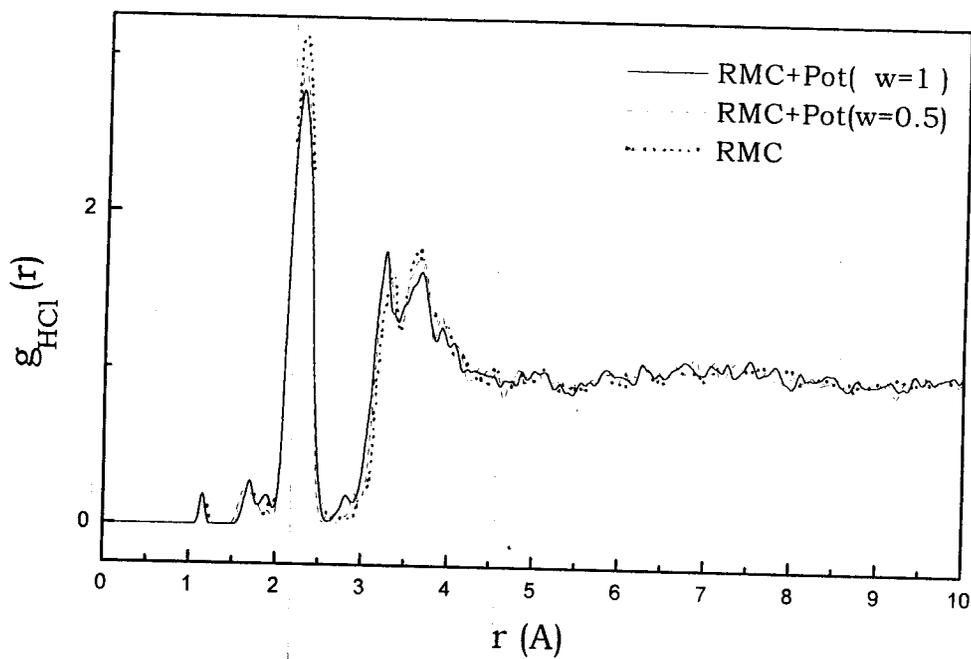


Figure V-12.c Fonction de Distribution de Paire Radiale $g_{HCl}(r)$

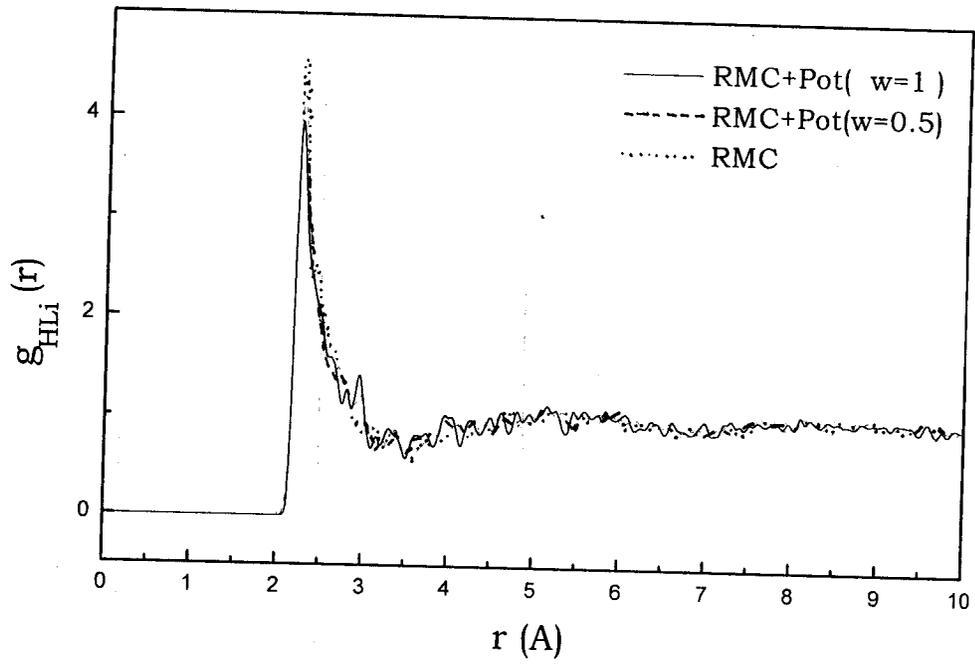


Figure V-12.d Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{\text{HLi}}(r)$

- Corrélations ions-ions

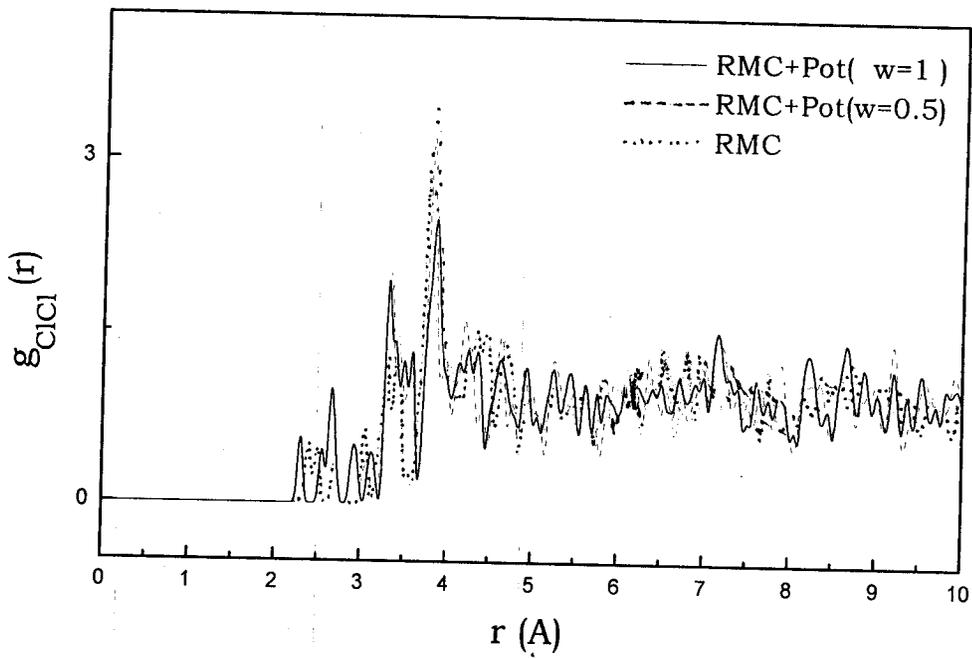


Figure V-13.a Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{\text{ClCl}}(r)$

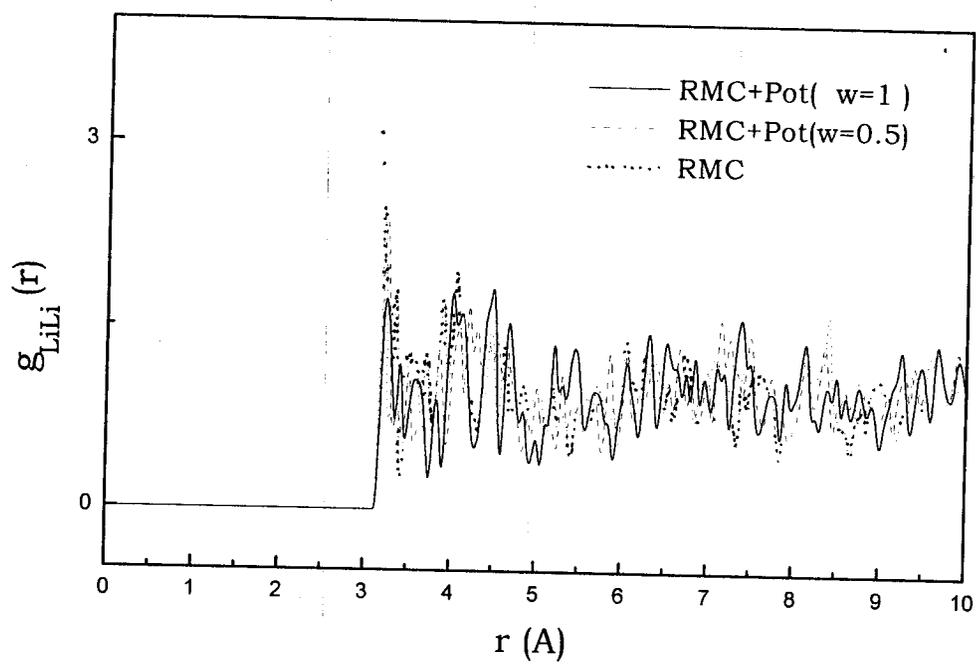


Figure V-13.b Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{LiLi}(r)$

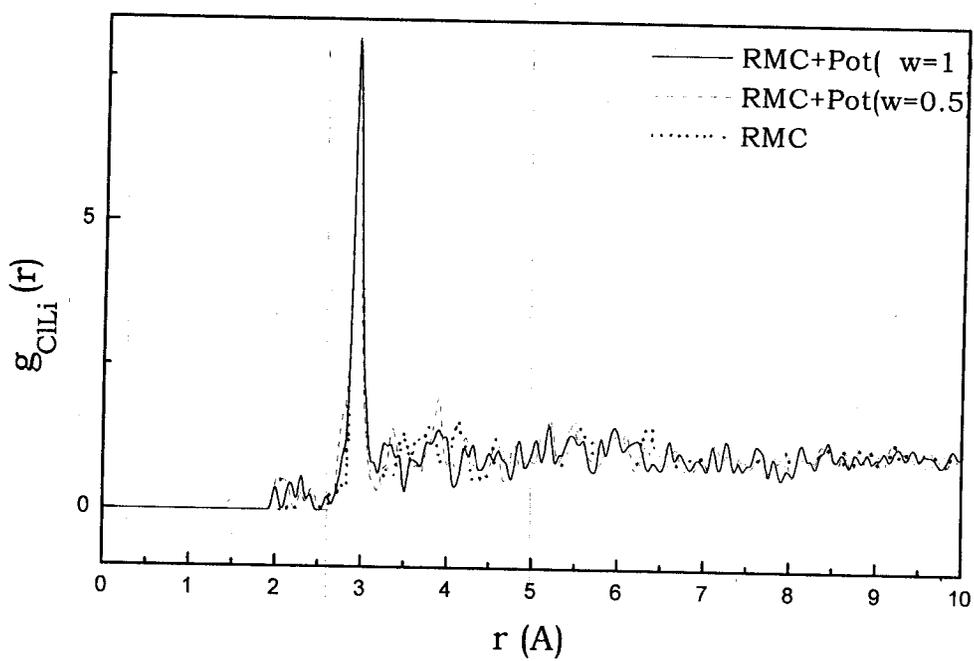


Figure V-13.c Fonction de Distribution
de Paire Radiale $g_{CLi}(r)$

II.2. Corrélations Angulaires

Dans cette partie nous examinons les corrélations angulaires, ceci nous permet de compléter l'étude structurale de l'électrolyte aqueux LiCl-6H₂O et de confirmer d'avantage la validité de la procédure introduisant une contrainte supplémentaire en simulation RMC. L'expression de la fonction de distribution de paire moléculaire (I-17) s'écrivant :

$$G^{(2)}(R,R',\omega,\omega')=(8\pi^2/\rho)^2<\sum_i^N\sum_{i\neq j}^N\delta(R_i-R)\delta(R_j-R')\delta(\omega_i-\omega)\delta(\omega_j,\omega')> \quad (V-4)$$

D'où l'on déduit, à partir de son développement en harmoniques sphériques généralisées, le coefficient angulaire de terme général en fonction de la distance intermoléculaire r :

$$g(l_1,l_2,l;n_1,n_2;r)=(2l_1+1)(2l_2+1)g_{cc}(r)\sum_m C(l_1,l_2,l;m,\underline{m},0) <D_{mn_1}^{l_1}(\omega)D_{\underline{m}n_2}^{l_2}(\omega')>_{\omega,\omega'} \quad (V-5)$$

où les paramètres $l_{1/2}$, $n_{1/2}$, m , \underline{m} sont définis au premier chapitre. Nous supposant que les molécules d'eau de notre système sont 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 quatre 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 :

$$g(000; 00, r) = g_{cc}(r) \quad (V-6.a)$$

$$g(101; 00, r) = 3g_{cc}(r) <\cos\theta_1>_{\text{voisins}} \quad (V-6.b)$$

$$g(110; 00, r) = -3\sqrt{3} g_{cc}(r) \langle \cos\theta_{12} \rangle_{\text{voisins}} \quad (\text{V-6.c})$$

$$g(202; 20, r) = \frac{5}{2}\sqrt{3/2} g_{cc}(r) \langle \sin^2\theta_1 \cos 2\chi_1 \rangle_{\text{voisins}} \quad (\text{V-6.d})$$

en rappelant que la fonction

$$g_{cc}(r) = (1/V) \langle \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \delta(r - R_{ij}) \rangle \quad (\text{V-7})$$

est la fonction de distribution centre-centre et N_e le nombre de molécules. L'angle θ_1 est formé par le dipôle de chaque molécule d'eau avec l'axe du vecteur intermoléculaire \underline{r} ; θ_{12} est l'angle relatif entre les dipôles de deux molécules distancées de r ; χ est l'angle de déclinaison d'une molécule par rapport au plan formé par son dipôle et l'axe intermoléculaire (Figure V-5). La moyenne d'ensemble $\langle \dots \rangle_{\text{voisins}}$ porte sur toutes les molécules distancées 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} ; $g(110;00,r)$ est la fonction de corrélation orientationnelle dipôle-dipôle à l'aide de laquelle le facteur \mathbf{g} de Kirkwood est déterminé par l'intégrale.

$$\mathbf{g} = 1 - \frac{4\pi\rho_e}{3\sqrt{3}} \int_0^\infty g(110;00,r)r^2 dr \quad (\text{V-8})$$

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

$$4/9\pi\rho_e\mathbf{g} m_e^2 = (\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)/9\epsilon \quad (\text{V-9})$$

La fonction $g(202;20,r)$ exprime la moyenne de l'angle χ par rapport au plan de référence, défini par son dipôle et le vecteur intermoléculaire, formant le plan d'une molécule située à une distance r de la molécule centrale.

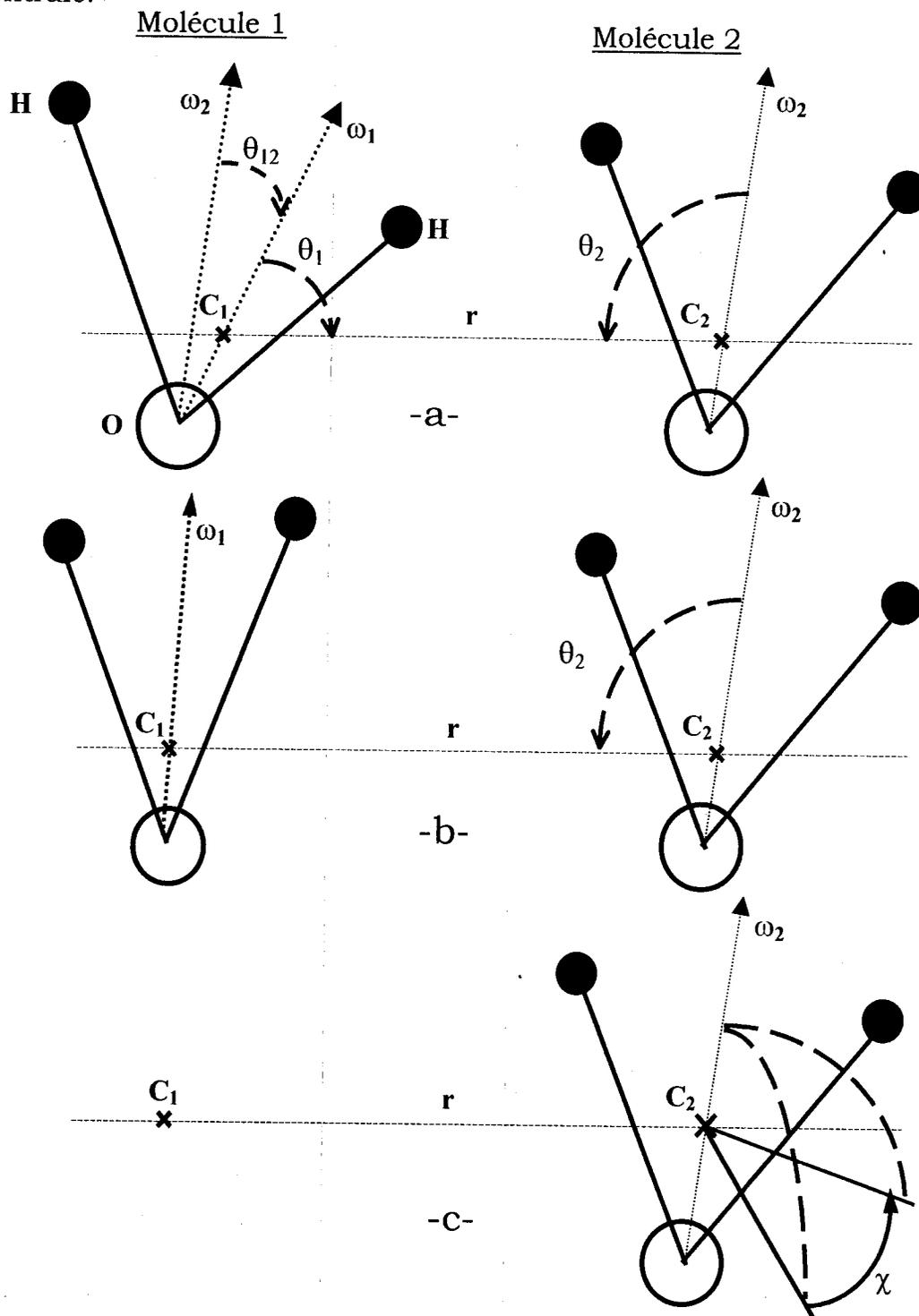


Figure V-5 Schéma représentatif des angles d'orientation de la molécule H_2O :
 (a) $\theta_{1,2}$ angle entre $\vec{\omega}_1$ et $\vec{\omega}_2$, (b) θ_1 angle entre le dipôle $\vec{\omega}_1$ et le vecteur intermoléculaire r , (c) χ angle par rapport à l'axe de vecteur directeur $\vec{\omega}_2$

Les quatre fonctions de corrélations orientationnelles calculées avec et sans contrainte supplémentaire de potentiel sont en bonne concordance et l'introduction du potentiel n'a pas montré un conflit sur les orientations moléculaires (Figure V-6.a/b/c/d), ceci traduit en premier lieu, la compatibilité du modèle de potentiel introduit avec les espèces constituant notre système, ainsi qu'avec les données expérimentales disponibles et confirme d'avantage la validité de cette procédure.

Résultat attendu, la fonction de distribution centre-centre $g_{cc}(r)$ (Figure V-6.a) est similaire à la fonction de distribution radiale $g_{oo}(r)$ (Figure V-2.a). Elle fournit pratiquement les mêmes renseignements que cette dernière sur le comportement structural des molécules d'eau pour la solution à l'état vitreux et pour l'eau pure à la température ambiante. Cette fonction a présenté un artefact à 3.25\AA semblable à celui observé dans la fonction $g_{oo}(r)$ avant l'introduction de la contrainte supplémentaire, cet artefact semble aussi engendré par l'une des limitations de la méthode RMC, à savoir le nombre limité de données expérimentales.

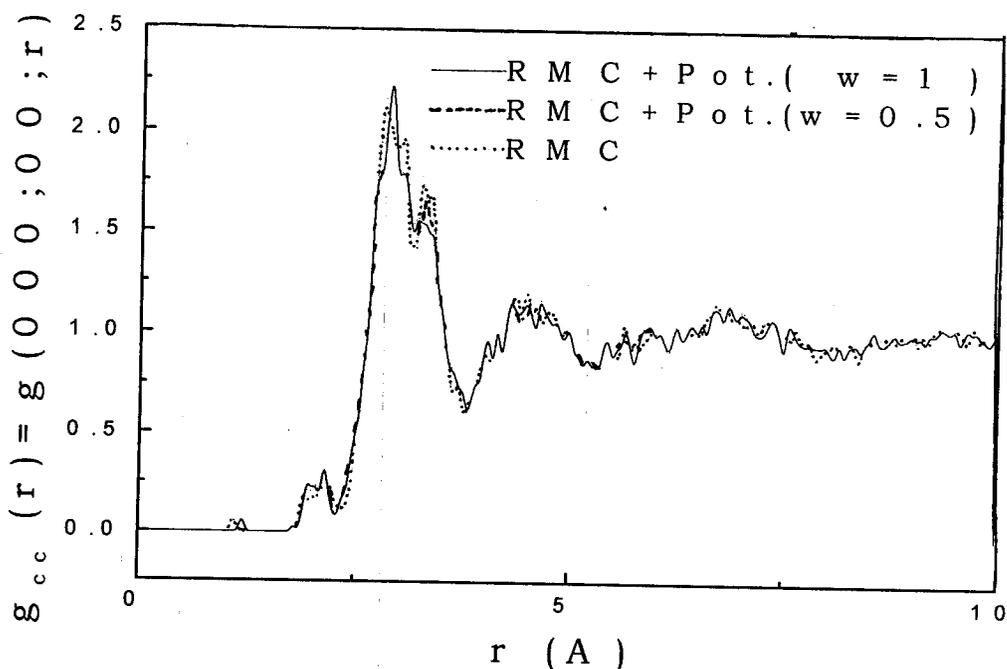


Figure V-6.a Fonction de corrélation
Orientationnelle $g_{cc}(r)$

Ce pic artificiel, après introduction de la contrainte supplémentaire tend à disparaître complètement, et la première coordination est devenue marquée rendant le nombre de coordination plus significatif.

La fonction $g(101;00,r)$ montre que le verre présente un maximum (Figure V-6.b) à une distance voisine de 2.75\AA . Cette fonction est positive et pour cela l'équation (V-6.b) doit vérifier la condition θ inférieur à 54.7° . Ce pic indique une préférence d'orientation du dipôle dans ce domaine de θ montrant les molécules d'eau de liaisons d'hydrogène de type donneur. Nous pouvons ensuite observer qu'il existe un minimum très profond. Il est négatif, correspondant à un angle θ compris entre 90° et 125° , ce qui suggère qu'il s'agit de molécules d'eau de type accepteur dans les liaisons d'hydrogène

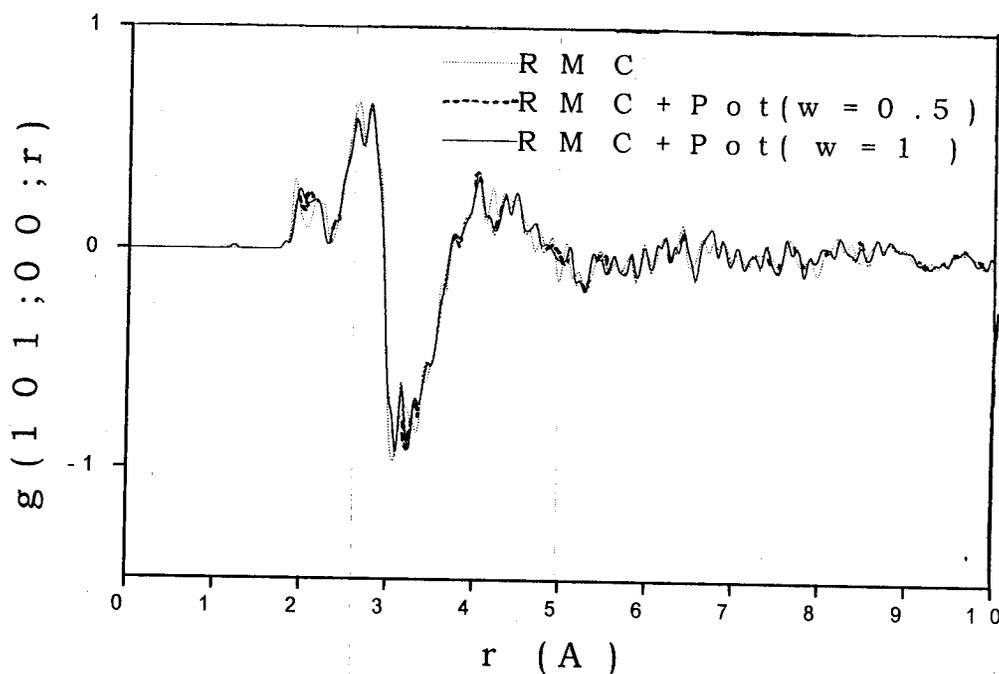


Figure V-6.b Fonction de corrélation
Orientationnelle $g(101,00,r)$

Dans la fonction $g(110;00,r)$ (Figure V-6.c), il existe une structure bien visible dans le domaine de 2\AA à 4\AA . A la position r égale à 2.8\AA cette fonction présente un minimum profond montrant une forte corrélation dipôle-dipôle pour les molécules d'eau proches voisines. Ce

minimum s'est beaucoup amélioré après introduction du potentiel en reflétant un résultat que nous voyons plus réaliste.

Considérons la fonction $g(202;20,r)$. En dehors de la première coordination (Figure V-6.d), elle présente de grandes distances de corrélations, un comportement analogue à la fonction de distribution radiale $g_{00}(r)$ (Figure V-2.a). Là où cette fonction présente une structure visible, les corrélations dans le verre sont les plus fortes. Les corrélations du verre sont toujours bien marquées jusqu'à une distance supérieure à 4.5\AA . Le sommet en r égale à 2.8\AA et le minimum à 3.35\AA indiquent un angle moyen χ 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.

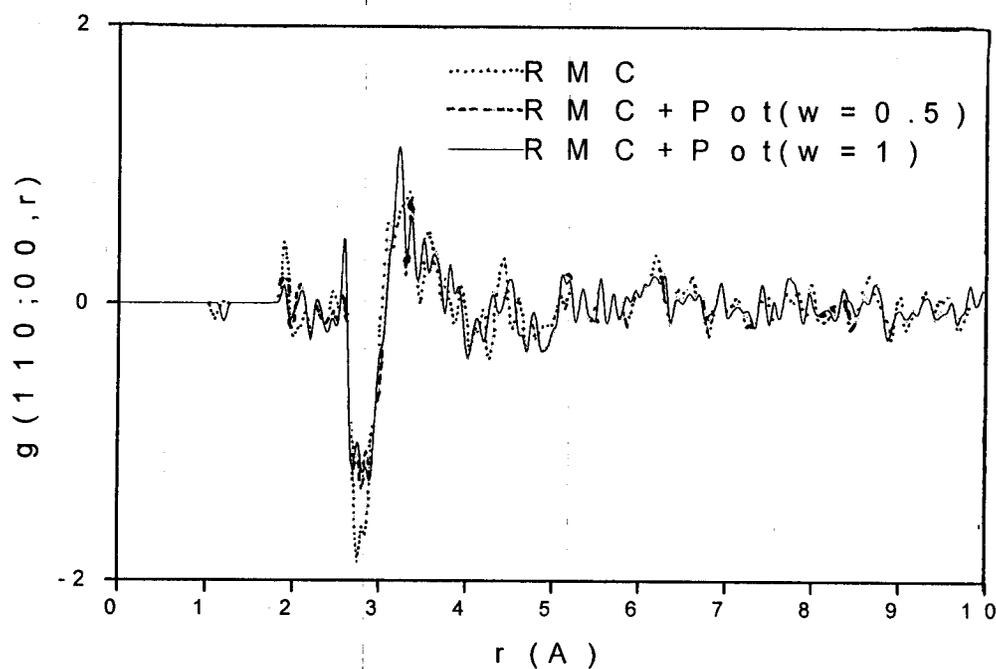


Figure V-6.c Fonction de corrélation
Orientationnelle $g(110,00,r)$

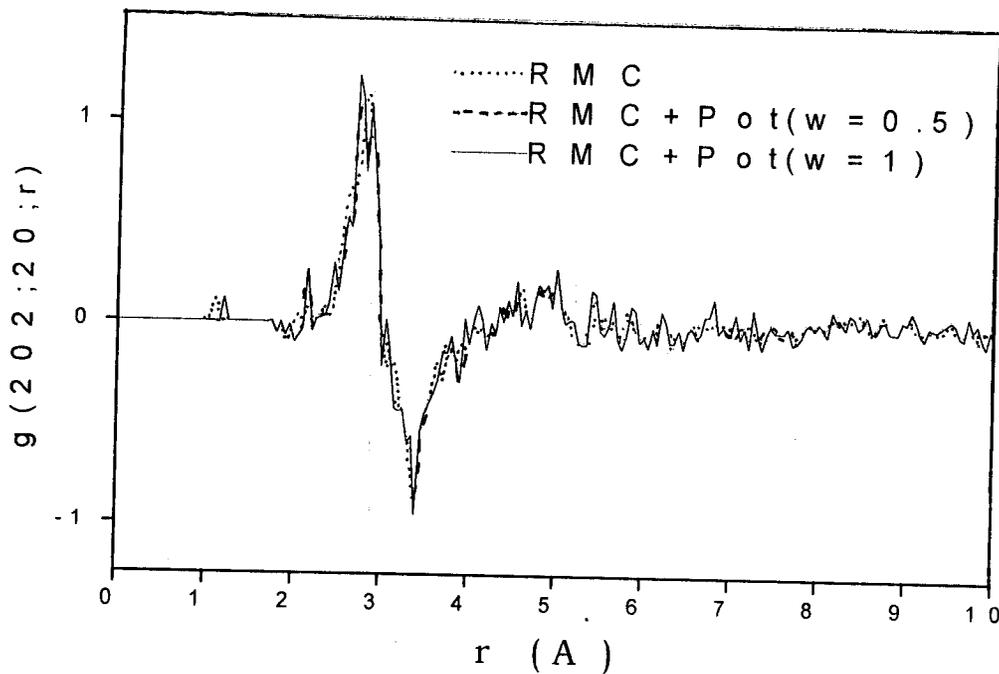


Figure V-6.d Fonction de corrélation
Orientationnelle $g(202,20,r)$

Les fonctions de distribution orientationnelles obtenus après introduction de la contrainte supplémentaire de potentiel montrent clairement l'amélioration apportée aux résultats précédents. La contrainte supplémentaire de potentiel a amélioré l'allure globale des fonctions de distribution orientationnelle et les structures artificielles apparues dans les courbes des distributions orientationnelles tendent à disparaître, rendant les coordinations mieux marquées et donnant des nombres de coordinences plus significatifs.

La méthode de Monte Carlo inverse (RMC) nous a permis d'explorer certaines caractéristiques structurales de l'électrolyte aqueux $\text{LiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en se basant sur un nombre de données expérimentales limitées à quatre fonctions de distribution partielles (FDP). Les résultats que nous avons obtenus comportent des artefacts. Pour y remédier nous avons introduit un modèle de potentiel qui a apporté une amélioration significative sur les fonctions de distribution de paire radiales et orientationnelle. Les

paramètres structuraux comme les nombres de coordinence ou les distances de corrélations peuvent être déterminées et seront ainsi améliorées.

Le potentiel de Coulomb devrait être modifié pour représenter aussi le type d'interactions des ions en solution aqueuse et le choix d'un modèle de type primitif pourrait apporter dans ce cas une amélioration. Les résultats obtenus par RMC ont été améliorés par un choix judicieux du potentiel en tenant compte de la compétitivité entre le potentiel d'interaction agissant sur les charges et la méthode de simulation RMC s'appuyant sur les données expérimentales, ainsi suivant les espèces atomiques ou moléculaires en présence. L'introduction d'un modèle de potentiel adapté aux conditions expérimentales, et aux espèces constituant le système, comme contrainte supplémentaire dans la simulation RMC permis l'obtention de résultats meilleurs palliant l'une des limitations de cette méthode, à savoir le nombre limité de données expérimentales.

REFERENCES CHAPITRE V

- [1] M. Kotbi, H. Xu, *Molecular Physics*, Vol. 98, No 2, 373-384, (1998).
- [2] M. Kotbi, Thèse, "Etude Structurale d'une solution Aqueuse de Chlorure de Lithium $\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC)", Doctorat d'Etat, (1999).
- [3] J. F. Jal, A. K. Soper, P. Carmona, J. Dupuy, *J. Phys. Condens. Matter.*, 3, 551-567, (1991).
- [4] B. Prével, "Relations entre les propriétés dynamiques et description structurale déterminées par la diffusion neutronique, dans l'électrolyte aqueux $\text{LiCl} \cdot \text{RH}_2\text{O}$ apte à former un verre", Doctorat de l'université UCB Lyon 1, (1993).
- [5] M. Kotbi, H. Xu, *Chem. Phys. Let.*, 248, 89-94, (1996).
- [6] B. Prével, J. F. Jal, J. Dupuy-Philon, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, 103 1886, (1995).
- [7] P. Bopp, I. Okada, H. Ohtaki and K. Heinzinger, *Z. Naturforsch.*, 40a, 116, (1985).
- [8] P. Bopp, G. Jancsó, K. Heinzinger, *Phys. Chem. Letters*, No 2, Vol. 98, (1983).
- [9] M. C. Bellissent-Funel, G. W. Neilson, series C, *Mathematical and Physical Sciences* Vol.205.

Conclusions



Ce travail nous offre l'occasion de se familiariser avec la nouvelle technique de simulation, Monte Carlo Inverse (RMC)[2], ainsi qu'à la modélisation structurale de l'électrolyte aqueux $\text{LiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Pour obtenir notre système, la méthode de Monte Carlo Inverse, nous a permis de réaliser des configurations à trois dimensions compatibles avec les données expérimentales, ces dernières sont les quatre fonctions de corrélations partielles $G_{XX}(r)$, $G_{XH}(r)$, $G_{HH}(r)$ et $G_{Cl\alpha}(r)$ obtenues par diffraction neutronique, en s'appuyant sur certains critères géométriques locaux, représentant les contraintes de coordination et de volumes exclus.

La simulation que nous avons menée se fait de deux sortes : une simulation RMC s'appuyant sur les résultats de diffraction neutronique[3] et des critères géométriques locaux sans qu'aucune interaction interatomique et/ou intermoléculaire n'est spécifiée. La deuxième consiste à introduire une contrainte supplémentaire de potentiel, afin d'améliorer[1] les résultats obtenus par la première simulation.

Étant donné la flexibilité et la souplesse de notre méthode de simulation, nous avons pu obtenir des renseignements détaillés sur la structure du système étudié; elle nous a permis de calculer les fonctions de distribution de paires radiales, et d'observer les corrélations radiales.

Dans les résultats obtenus par RMC certains artefacts sont apparus, notamment l'existence d'un petit pic secondaire au voisinage des pics principaux des fonctions de distribution $g_{OO}(r)$, $g_{cc}(r)$ et $g_{ClO}(r)$ [4]. Nous avons jugé que cela peut être dû au nombre limité de données expérimentales par rapport au nombre effectif de corrélations indépendantes (dix g_{ij} avec $i, j = \text{O, H, Cl, Li}$).

En vue d'améliorer les résultats obtenus par la méthode de simulation de Monte Carlo Inverse, nous avons introduit une contrainte supplémentaire, représentée par un modèle de potentiel d'interaction

Dans une première étape, on a testé cette procédure par l'introduction d'un modèle de potentiel déjà utilisé dans une simulation classique de Dynamique moléculaire[5]. Ceci nous a mené à une amélioration qualitativement bonne puisque les structures artificielles tendent à disparaître.

Après avoir confirmé l'efficacité de notre procédure, nous avons repris la simulation en introduisant, dans un premier temps, un modèle de potentiel Coulombien, pour toutes les entités atomiques constituant la solution. Ensuite, l'étape suivante qui constitue le but principal de notre travail, consiste à tester un potentiel de Lennard-jones additionné à celui de Coulomb[7] pour l'atome d'oxygène.

Les fonctions de distribution partielles calculées après introduction de la contrainte supplémentaire ne présente pas une grande différence par rapport aux courbes expérimentales. Ceci traduit la bonne concordance de nos résultats avec l'expérience.

L'introduction du modèle de potentiel proposé nous a permis d'éliminer au maximum les structures artificielles, et de corriger la forme générale des fonctions de distribution, notamment celle des fonctions de distribution comportant des structures artificielles qui présentent des allures qualitativement correctes.

Concernant l'analyse des corrélations angulaires des molécules d'eau, RMC nous permis à l'aide des configurations convergées, de calculer des coefficients dans le développement de la fonction de distribution de paire moléculaire en harmoniques sphériques généralisées,

L'examen de ces coefficients nous a permis de confirmer d'avantage la validité de notre procédure.

La méthode RMC permet l'exploration d'un certain nombre de caractéristiques structurales du système étudié. Les résultats obtenus peuvent comporter des artefacts, montrant l'une des limites de cette méthode de simulation. L'élimination de ces structures artificielles ne peut avoir lieu que par l'introduction de données expérimentales supplémentaires. Dans le cas contraire, l'introduction d'un modèle de potentiel d'interaction, réaliste et bien adapté aux conditions expérimentales, utilisé comme contrainte supplémentaire dans la simulation RMC, permet l'obtention de résultats meilleurs.

Par conséquent, nous pouvons, une fois ce potentiel testé par la méthode RMC, espérer l'expérimenter en dynamique moléculaire ou en Monte Carlo classique. Ces derniers sont tributaire d'un modèle de potentiel et présentent l'avantage de permettre le calcul d'énergie et l'étude dynamique du système.

REFERENCES CONCLUSIONS

- [1] M. Habchi, M. Kotbi, A. Boussaid, " Contrainte supplémentaire de potentiel dans une simulation Monte Carlo Inverse ", communication présentée au CEMMC par voie d'affiche, (2001).
- [2] R.L. McGreevy, M.A. Howe and J.D. Wicks , RMCA Version 3, (1993).
- [3] J.F.Jal, K. Soper, P. Carmona, J. Dupuy, J. Phys. Cond. Matter (3) 551-567, (1991).
- [4] M.Kotbi, H.Xu, Molecular Physics, Vol. 98, No 2, 373-384, (1998).
- [6] P.Bopp, I. Okada, H. Ohtaki and K. Heinzinger, Z. Naturforsch., 40a, 116, (1985).
- [7] M.-C. Bellissent-Funel, G.W. Neilson, series C, Mathe.and Phys. Sci., Vol. 205.