

Méthodes Monte Carlo Inverse

RMC et EPSR

Laurent Cormier



Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés
Université Pierre et Marie Curie – CNRS
Paris, France

Reverse Monte Carlo (RMC) = méthode générale pour construire un modèle structural atomique basée sur les données expérimentales et des contraintes physico-chimiques connues

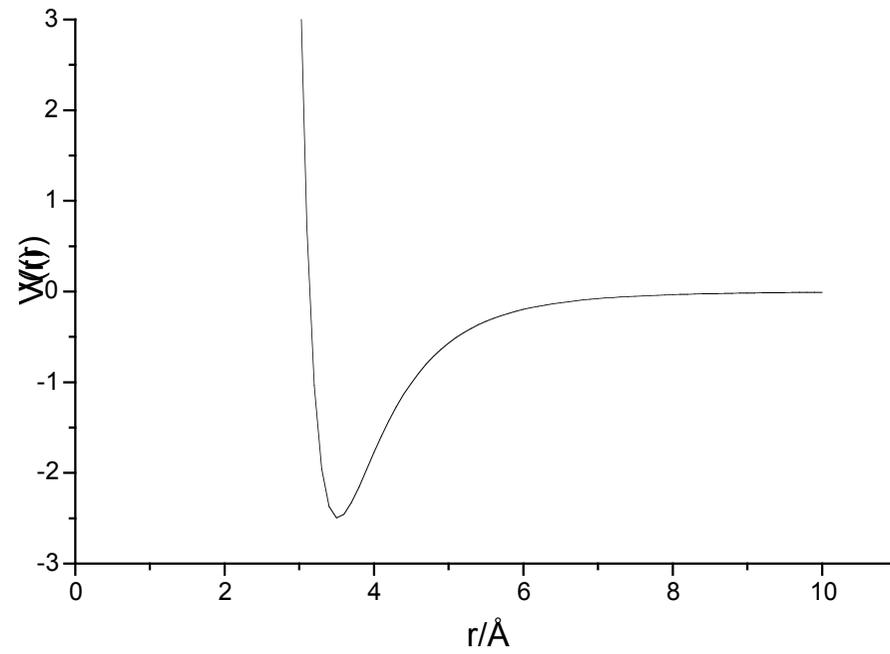
(se rapproche d'un affinement Rietveld pour des matériaux désordonnés)

3 ingrédients essentiels :

- (1) Données expérimentales
- (2) Simulation Monte Carlo
- (3) Contraintes connues (ex : densité)

Principal résultat : un modèle structural tri-dimensionnel

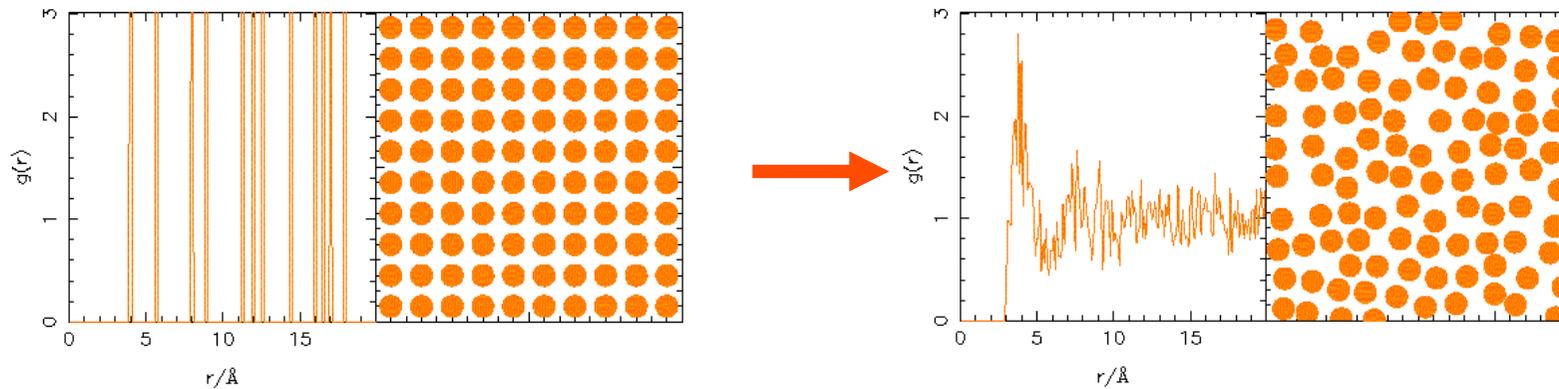
Monte Carlo



Potentiel interatomique

Monte Carlo : principe

U , énergie interne, calculée avec le potentiel interatomique choisit

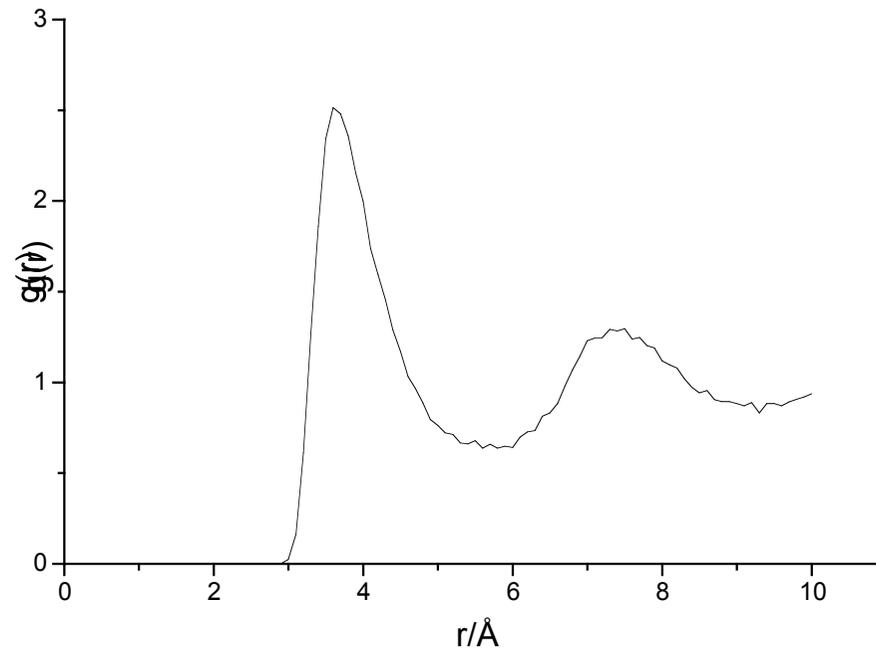


Déplacement atomique change l'énergie interne

$$U_1 - U_2 / kT$$

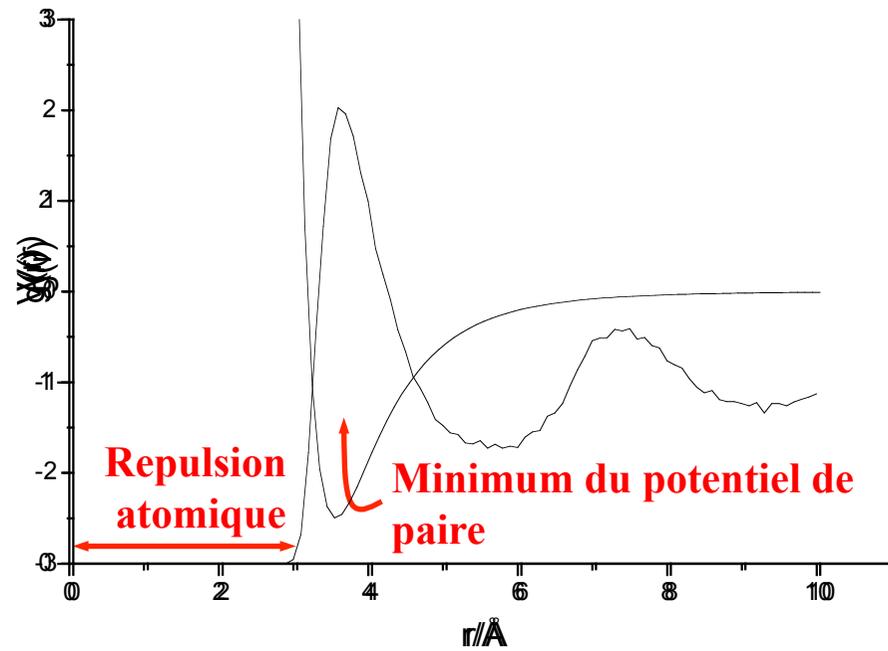
Minimisation de l'énergie dirige la simulation

Reverse Monte Carlo



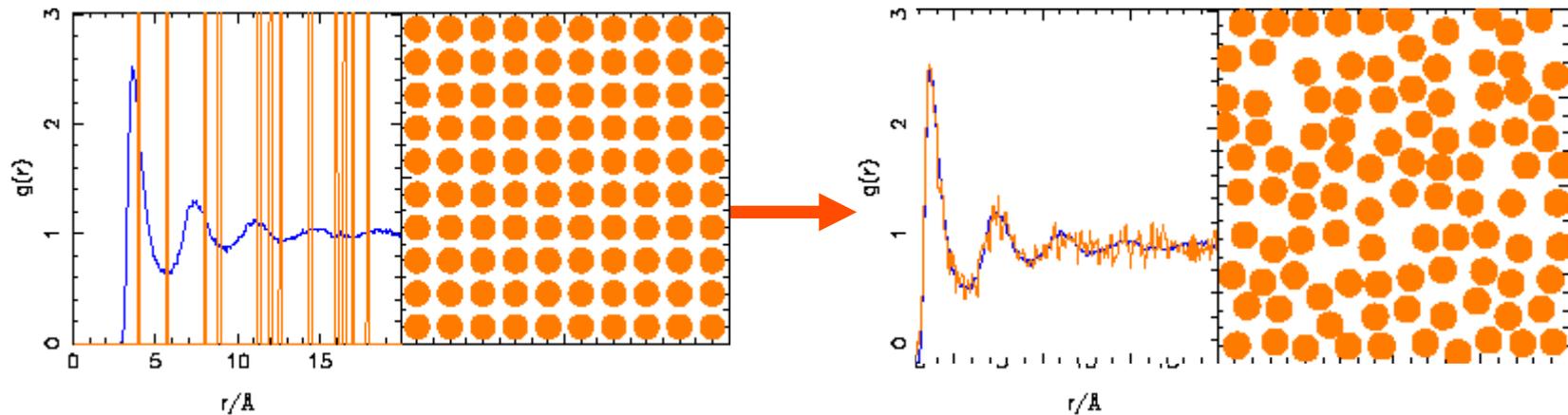
Données expérimentales

Reverse Monte Carlo



Données expérimentales

Reverse Monte Carlo : principe

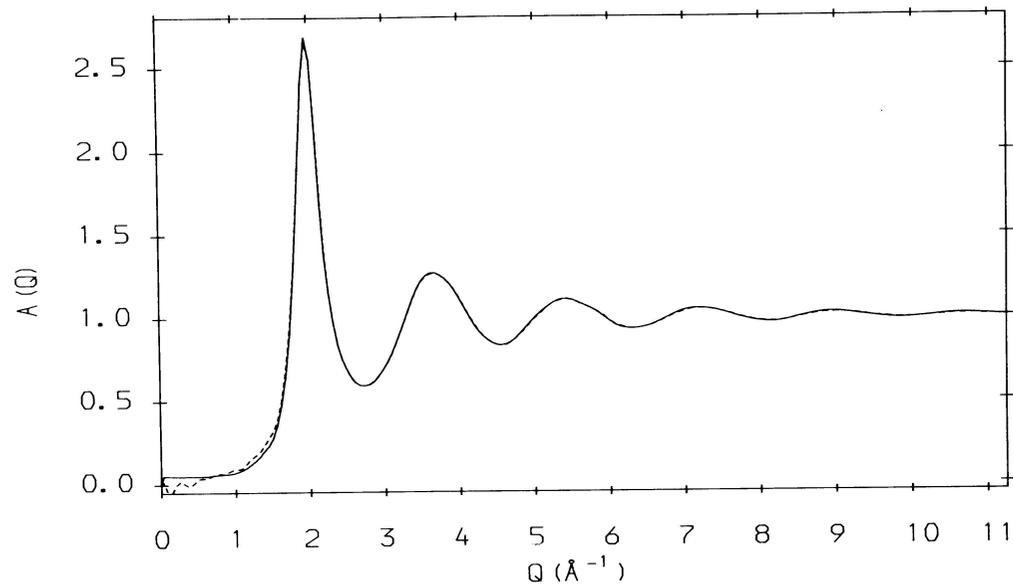


A chaque déplacement atomique on calcule la différence entre les données et le modèle

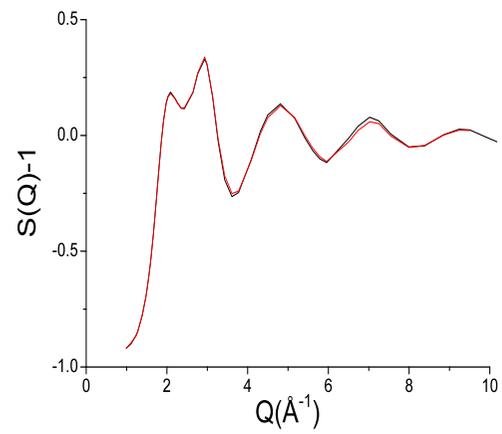
$$\chi_1^2 - \chi_2^2 / \sigma^2$$

L'écart à l'expérience dirige la simulation

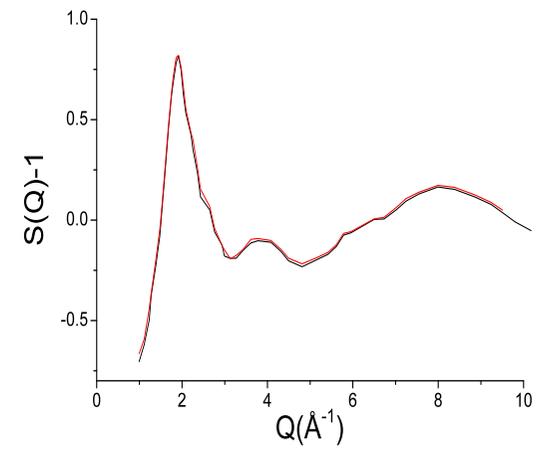
Liquid Ar, Yarnell et al. (1973)



H₂O, X-rays (Narten&Levy, 1971)



D₂O, neutrons (Soper et al., 1997)



RMC: points important

- Méthode inverse
- Modèle de grande taille avec conditions périodiques au limite
- Chaîne de Markov– n'accepte pas seulement les déplacements convergents
- Ajustement des données expérimentales, et non pas ajustement de paramètres dérivés des données
- Contraintes sur la densité, distance minimales entre atomes
- Simple, facilement modifiable

RMC : la 'philosophie'

Que fait RMC ?

Il produit un modèle

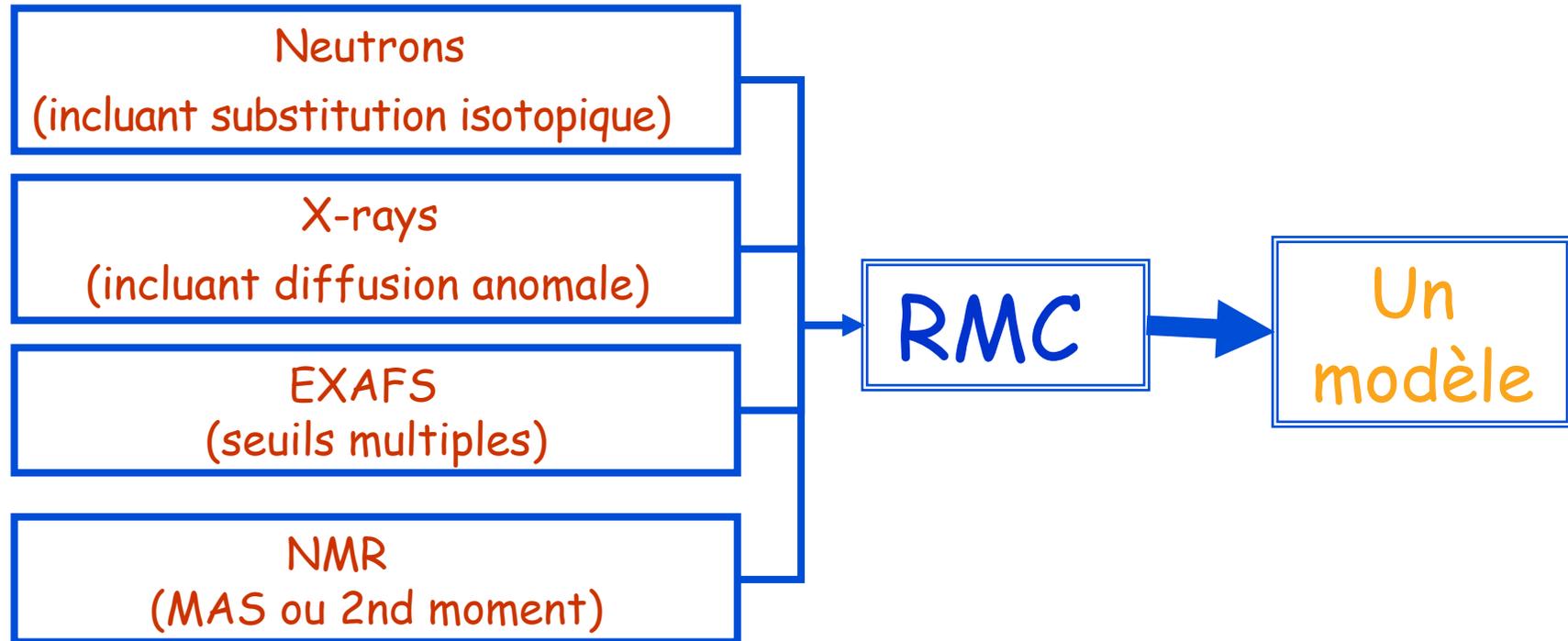
Est ce que le modèle est "exact"?

NON !

Peut-il aider notre compréhension ?

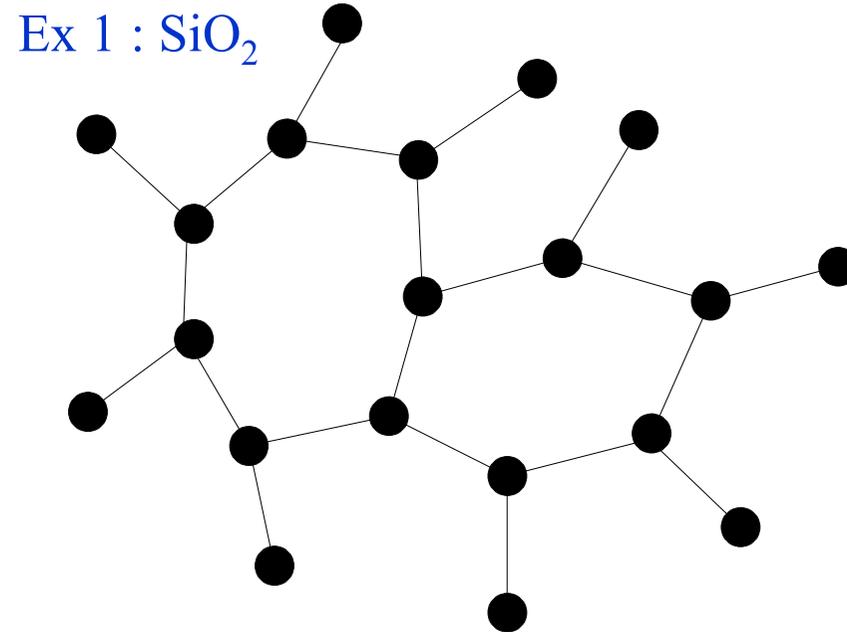
Peut-être ...

RMC: combinaison de données expérimentales



Configuration initiale « aléatoire »

Classiquement obtenu par un modèle de sphères dures

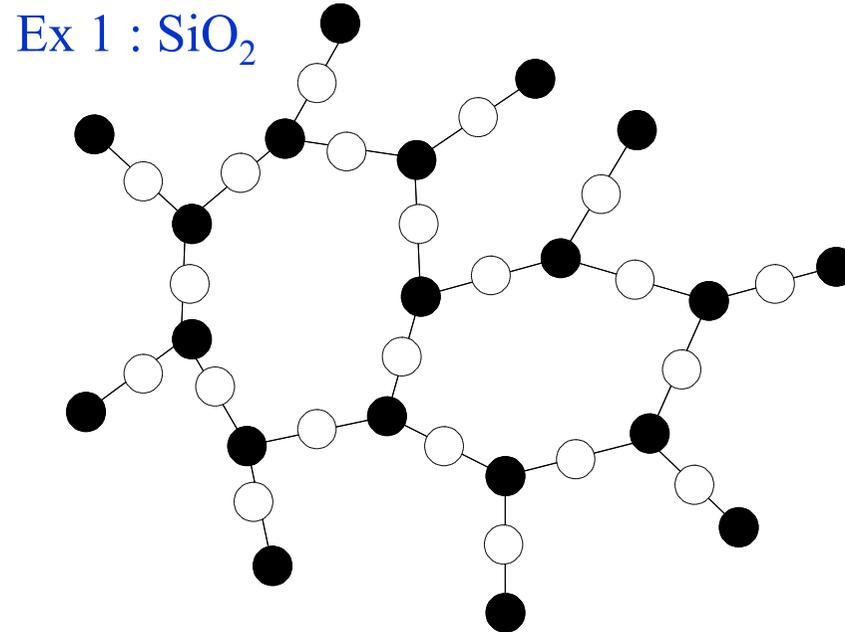


A- Réseau de Si liés à 4 Si avec la
densité expérimentale

$$d_{\text{SiSi}} > 2.9 \text{ \AA}$$

Configuration initiale « aléatoire »

Classiquement obtenu par un modèle de sphères dures

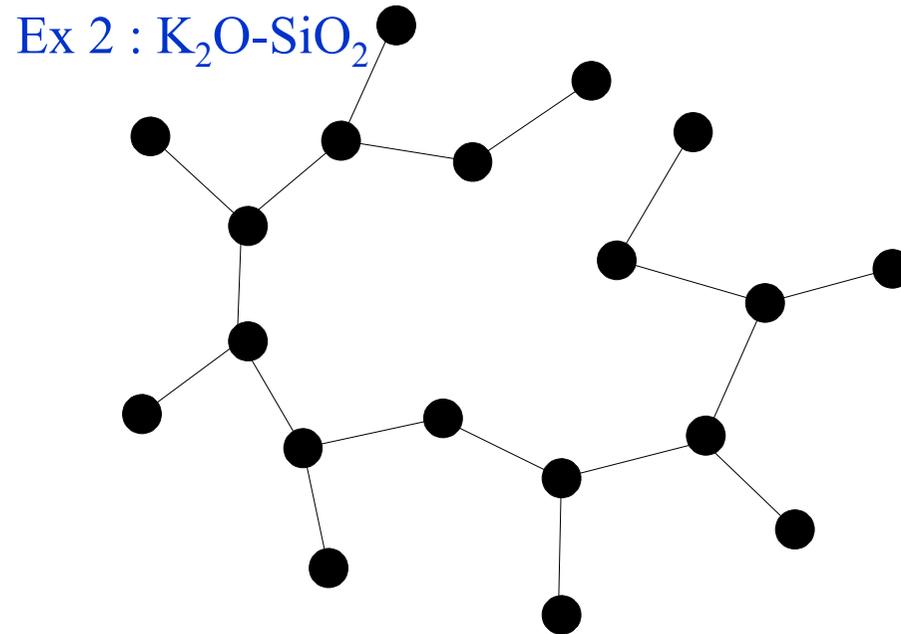


B- O ajouté au milieu des liaisons Si-Si

⇨ tétraèdres SiO_4

Contraintes sur les distances et prêt à
ajuster les données

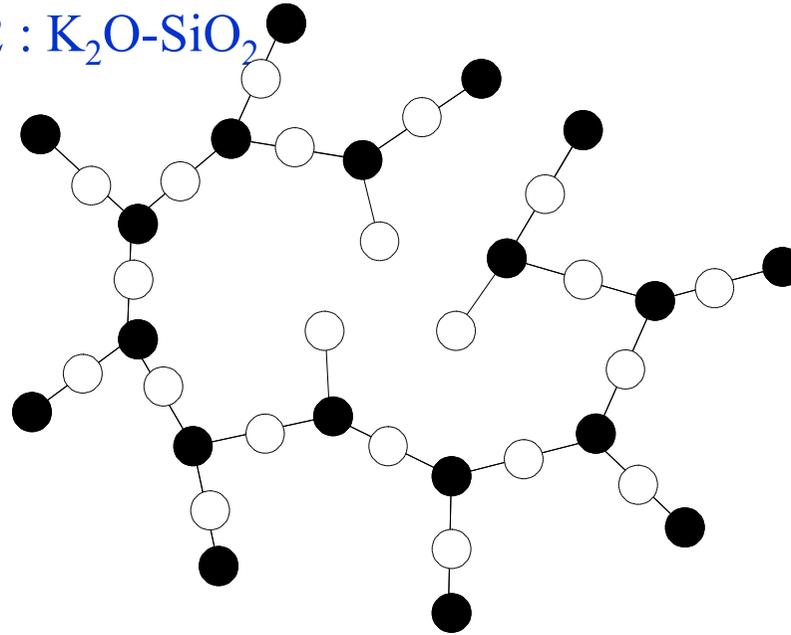
Configuration initiale « aléatoire »



A- Réseau de Si liés à 4, 3 et 2 Si avec
la densité expérimentale
 $d_{\text{SiSi}} > 2.9 \text{ \AA}$

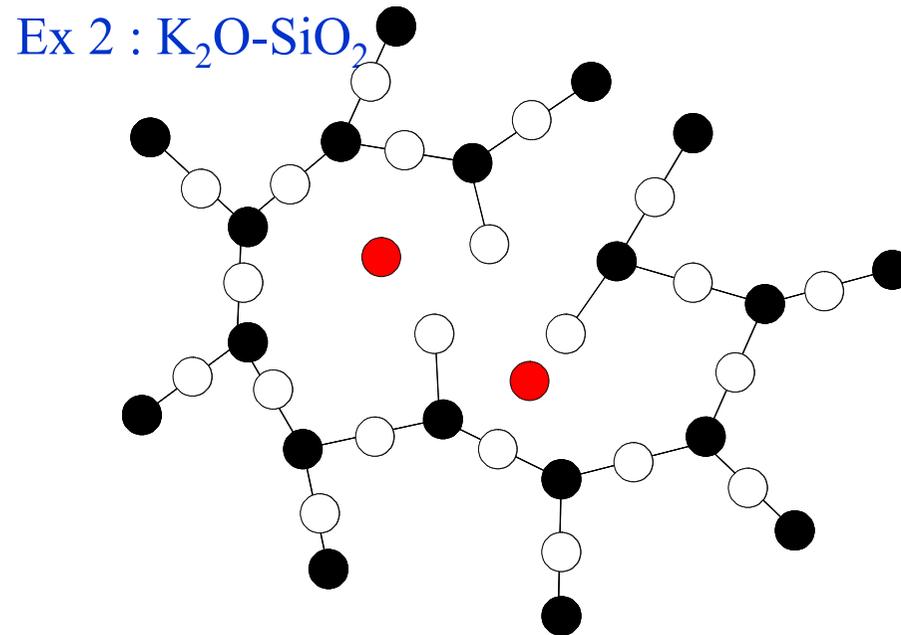
Configuration initiale « aléatoire »

Ex 2 : K_2O-SiO_2



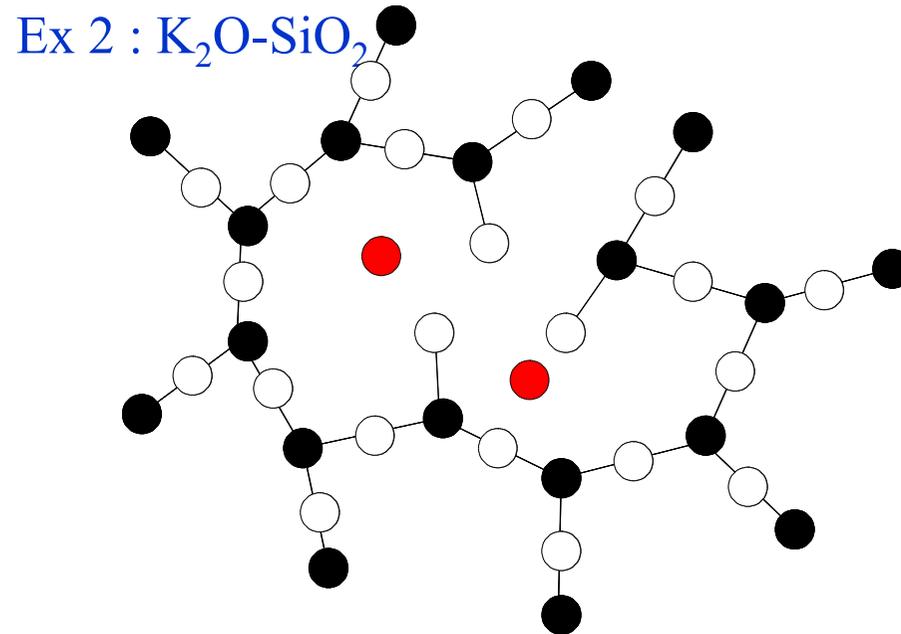
B- O ajouté au milieu des liaisons Si-Si
+ on ajoute des O non-pontants

Configuration initiale « aléatoire »



C- K ajouté près des O non-pontants
Contraintes sur les distances et prêt à
ajuster les données

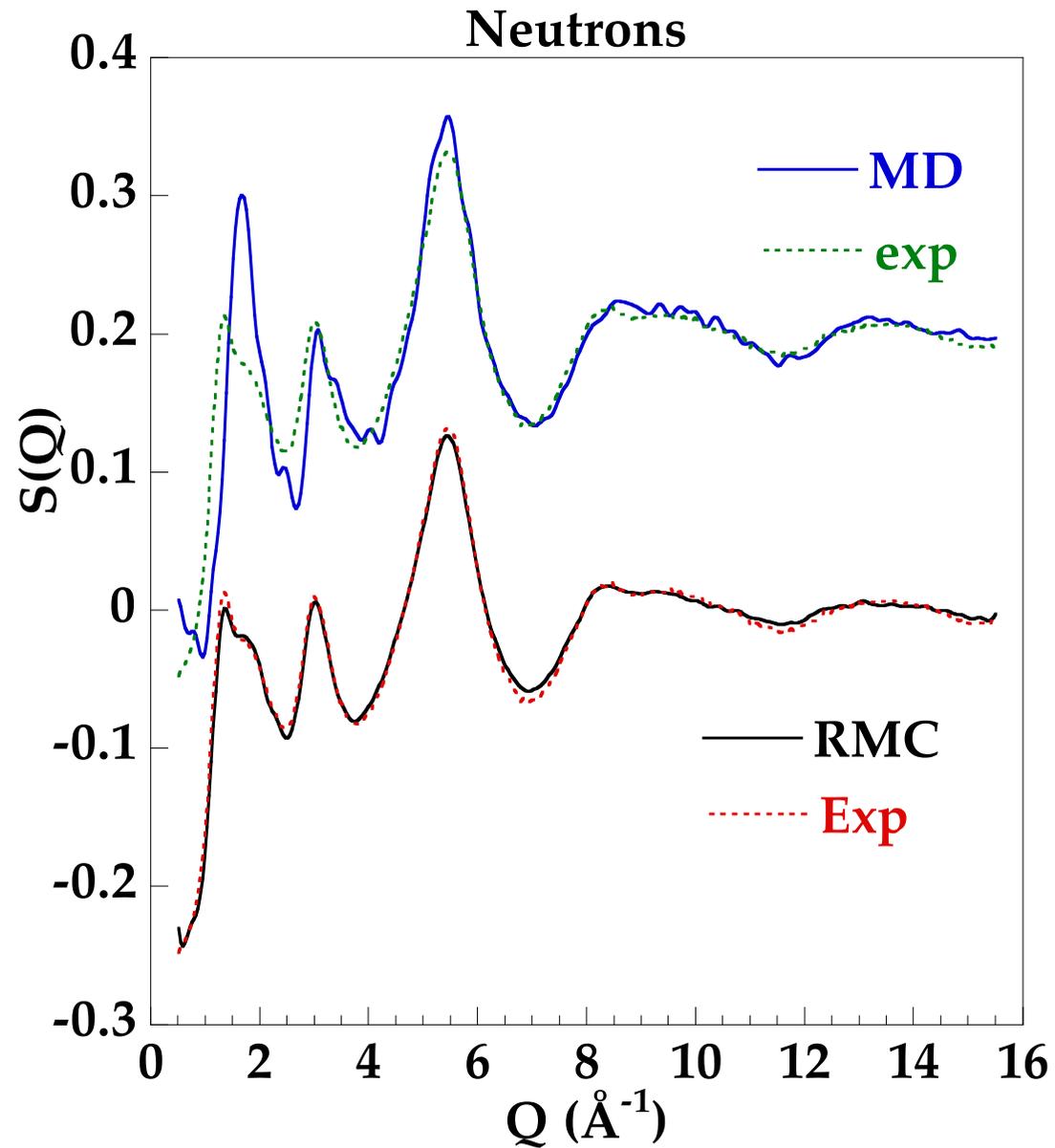
Configuration initiale « aléatoire »



C- K ajouté près des O non-pontants
Contraintes sur les distances et prêt à
ajuster les données

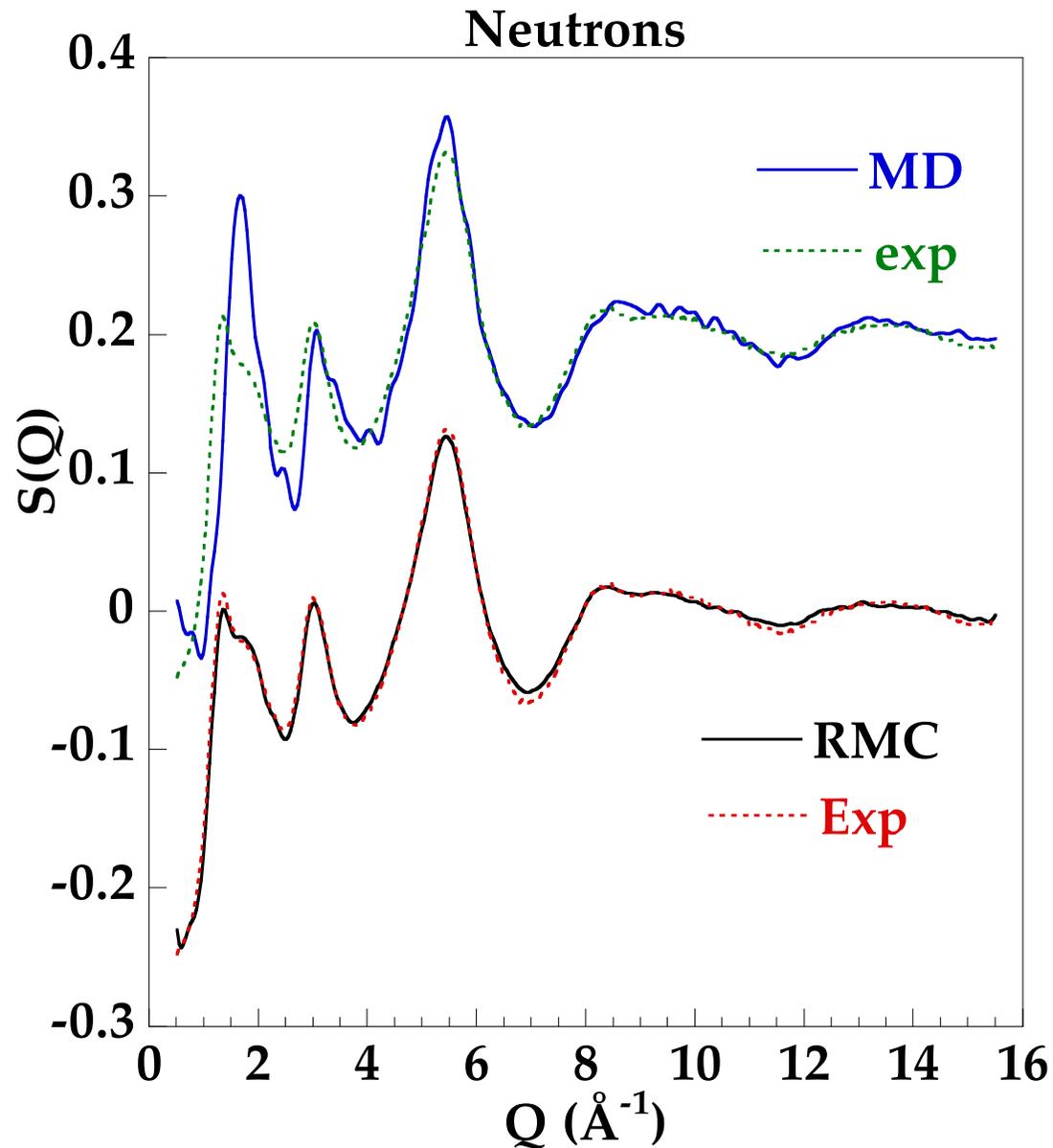
Problème : donne des structures très désordonnées, parfois physiquement
pas possible

Configuration initiale



Utilisation d'un modèle obtenu
par Dynamique Moléculaire

Configuration initiale



Utilisation d'un modèle obtenu
par Dynamique Moléculaire

Intérêt :

- structure initiale plus réaliste
- permet de tester les potentiels
- ou même de les améliorer

RMC Algorithme

1. Configuration initiale avec conditions périodiques aux limites; $N > 4000$
2. Calcule la fonction de distribution pour cette configuration A

$$g_n^{RMC}(r) = \frac{n_n^{RMC}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_0} \quad n_n^{RMC}(r) \quad \text{Nbre d'atomes à une distance entre } r \text{ et } r+\Delta r \text{ depuis un atome à l'origine, moyenné sur tous les atomes pris à l'origine}$$

Taille de la boîte doit éviter les corrélations : $g(r > L/2) = 1$. $g(r)$ calculée pour $r < L/2$

3. Transforme en facteur de structure

$$S_n^{RMC}(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^\infty r (g_n^{RMC}(r) - 1) \sin(Qr) dr$$

4. Calcule la différence entre le facteur de structure expérimental et calculé

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(A_n^{RMC}(Q_i) - A^{\text{exp}}(Q_i))^2}{\sigma(Q_i)^2}$$

RMC Algorithme

5. Déplace un atome aléatoirement. Calcule la nouvelle

$$g_{n+1}^{RMC}(r) \Rightarrow F_{n+1}^{RMC}(Q) \quad \text{et} \quad \chi_{n+1}^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(A_{n+1}^{RMC}(Q_i) - A^{\text{exp}}(Q_i))^2}{\sigma(Q_i)^2}$$

6. Si $\chi_{n+1}^2 < \chi_n^2$ le déplacement est accepté. Si $\chi_{n+1}^2 > \chi_n^2$ le déplacement est accepté avec la probabilité $\exp(-(\chi_{n+1}^2 - \chi_n^2)/2)$

7. Retour à l'étape 5

Contraintes

Contraintes

$$\begin{aligned}\chi^2 &= \chi_{\text{exp}}^2 + \chi_{\text{Contraintes}}^2 \\ &= \dots + \frac{(f_{\text{req}} - f_{\text{RMC}})^2}{\sigma_c^2}\end{aligned}$$

f_{req} contrainte requise

f_{RMC} contrainte calculée dans le modèle

σ poids sur la donnée expérimentale (erreur expérimentale) ou sur la contrainte
Plus σ est petit, plus le poids est important

Densité

Volume exclu (*plus courtes distances entre atomes*)

Coordinance (*connaissance chimique, MAS NMR, Raman...*)

Coordinance moyenne (*EXAFS*)

Longueurs des liaisons (*connaissance chimique, spectroscopique*)

Angles entre liaisons (*connaissance chimique, spectroscopique*)

Autre connaissances structurales (ex: espèces Q^n)

Unicité ?

-Modèles RMC ne sont pas uniques !

Il y a plusieurs arrangements atomiques
(configurations) qui sont consistant avec un
ensemble particulier de données de diffraction

-Est ce une propriété intrinsèque à la technique ?

Ou est ce que cela est dû aux données elles-mêmes ?

EST CE UN PROBLEME ??

Unicité ?

- modèles RMC ne sont pas unique !

Mais ça peut être un AVANTAGE

RMC est une méthode capable d'aborder la non-unicité des données

Possibilité de tester différentes hypothèses structurales incluses dans la configuration initiale

Ce n'est pas une boîte noire !!

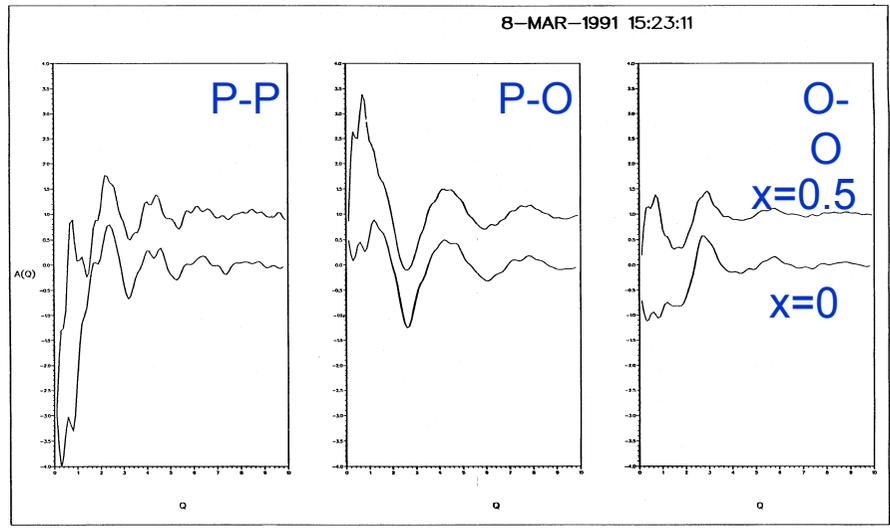
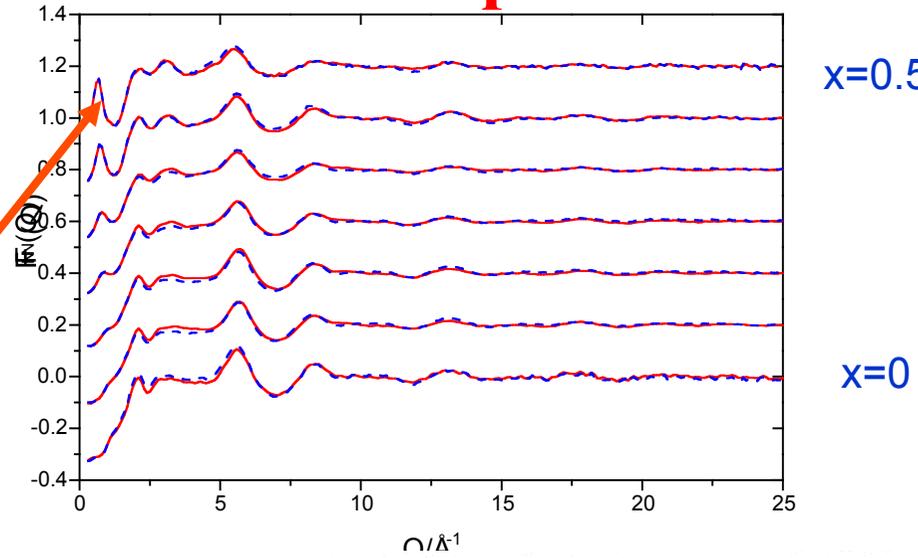
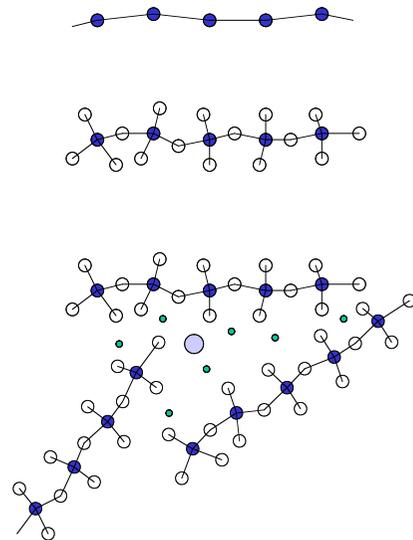
Exemple



Diffraction des neutrons

Origine du FSDP ?

● P ○ O ● Ag ○ I



Monte Carlo
Sphere dure avec
contrainte - sans
ajustement des
données

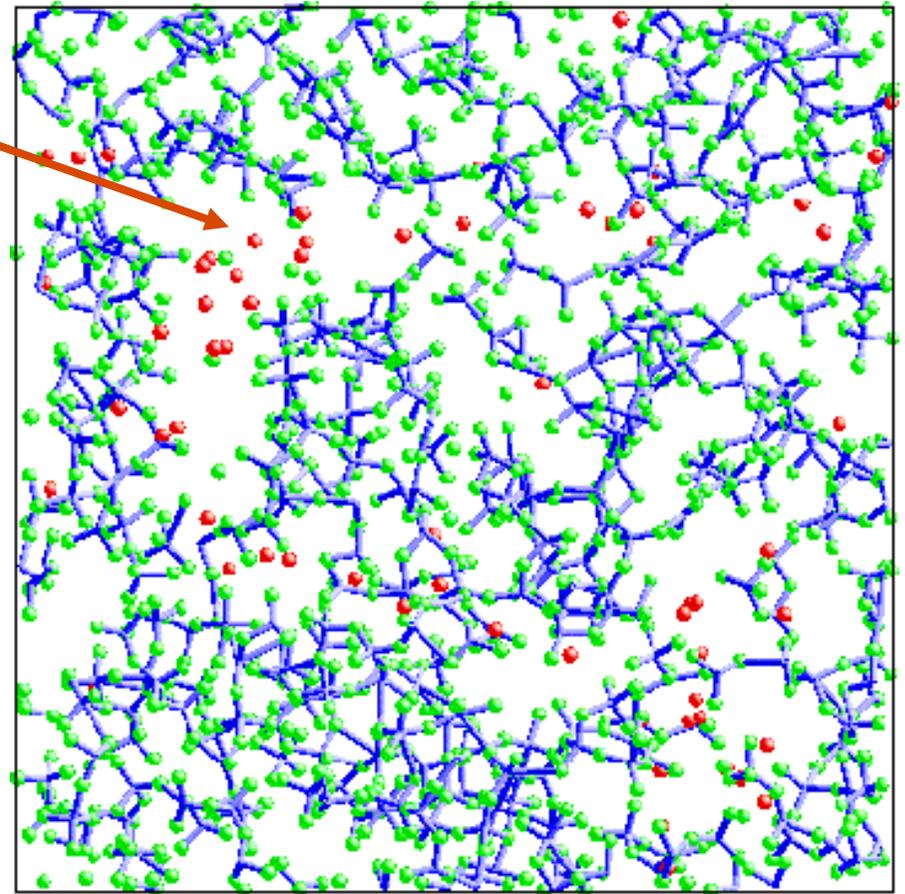
J.D. Wicks, L. Börjesson, G. Bushnell-Wye, W.S. Howells and R.L. McGreevy
Phys. Rev. Lett. 1995 74 726

Exemple

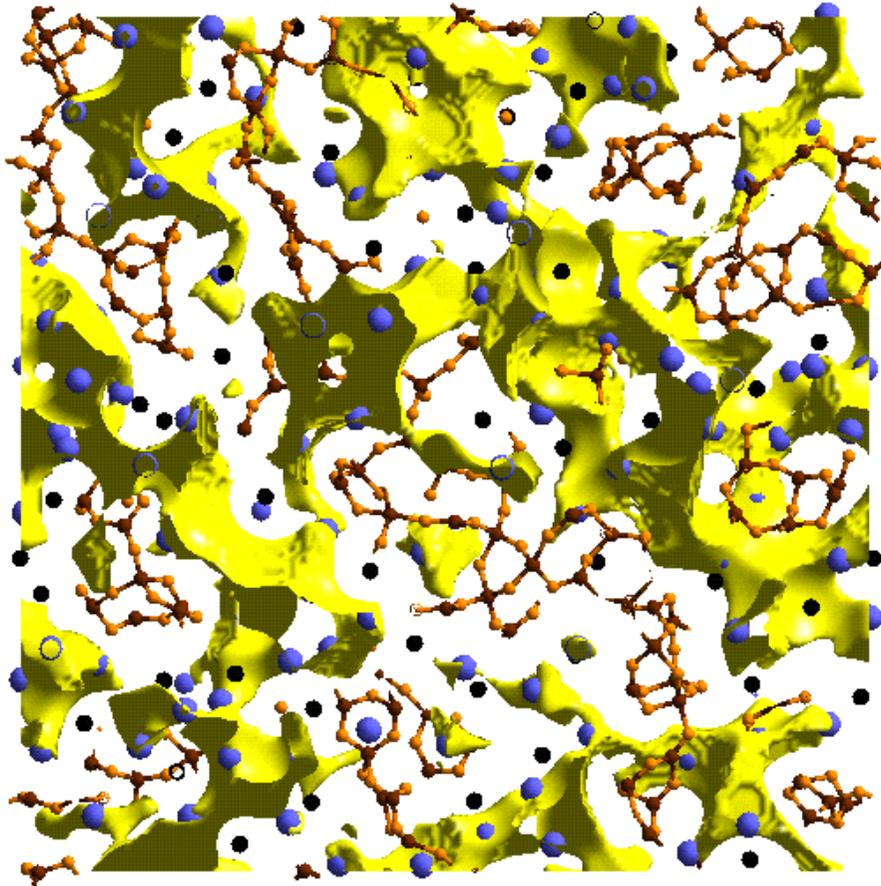
Il y a-t-il des clusters de K ?



Clusters de K
formant des
chemins de
diffusion



Exemple



RMC + valence de liaison

S. Adams and J. Swenson
(Phys. Rev. Lett. 2000 84 4144)

RMCA

Première version de RMC

RMC-POT

Version la plus récente

- Parallélisation

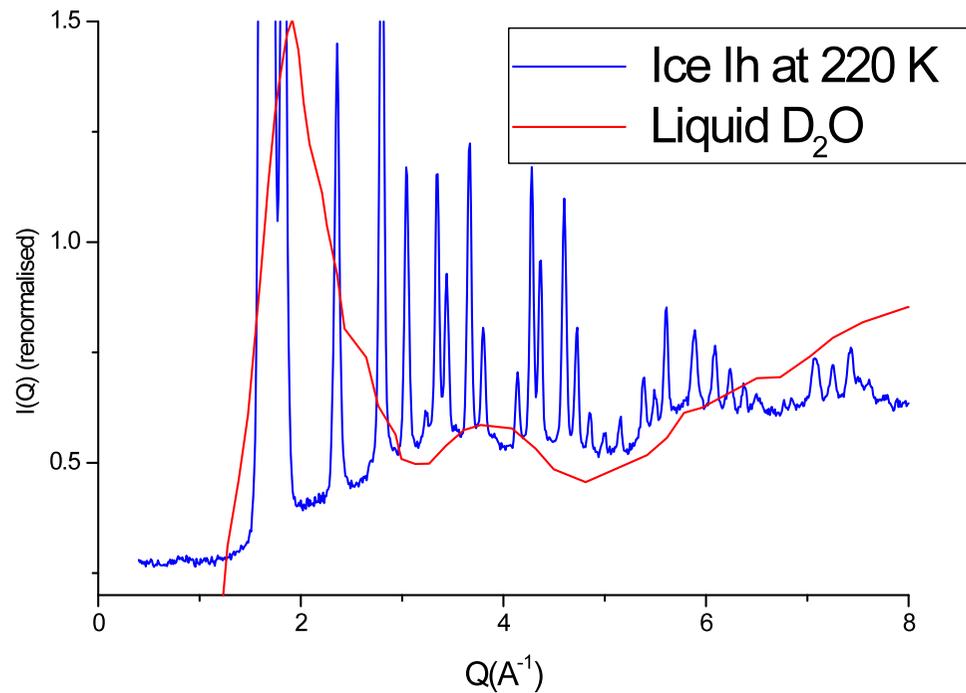
- Mouvement de molécules plutôt que mouvement atomique

- Permutation d'atomes (swap)

Possibilité d'inclure des potentiels (Lennard-Jones ou harmonique) et de faire du MC classique

RMC PROFILE

Tient compte de la partie Bragg + toute l'information contenue sous les pics de Bragg (considérée comme un bruit de fond en Rietveld)

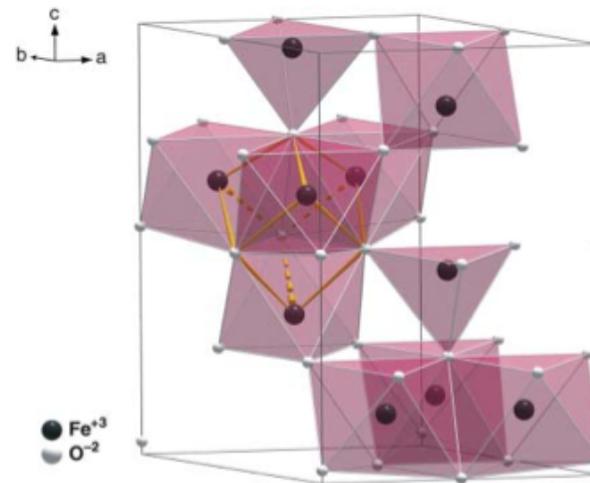
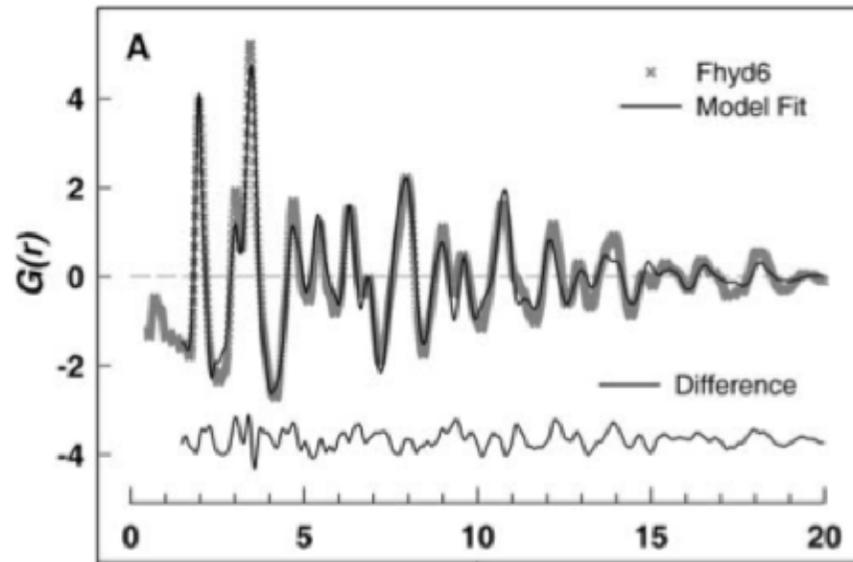


Exemple



Modèle pour la structure de la
ferrihydrite

Michel et al., Science 316 (2007)
1726



20% FeO_4 and 80% FeO_6

EPSR : empirical potential structure refinement

Que fait EPSR ?

Etablit des potentiels de paires effectifs entre les atomes

EPSR forces entre atomes

force entre atome α ($\sigma_\alpha, \epsilon_\alpha$) et atome β ($\sigma_\beta, \epsilon_\beta$) représenté par un potentiel

Lennard-Jones :

$$U_{\alpha\beta}^{LJ} = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] \qquad \sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_\alpha + \sigma_\beta)$$

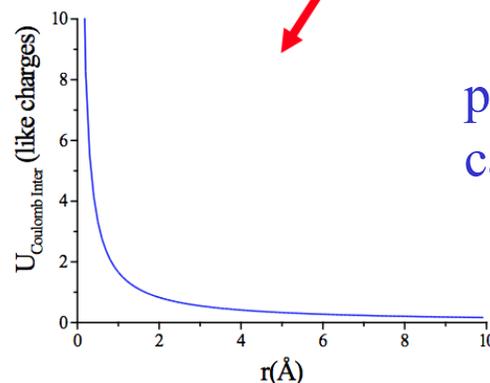
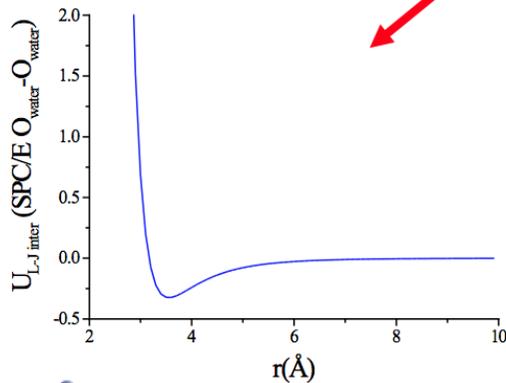
σ = position du potentiel ϵ = puit du potentiel

$$\epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_\alpha \epsilon_\beta)^{1/2}$$

Pontentiel interatomique de référence :

$$U_{ref} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \left(\sum_{\alpha,\beta} 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha_i\beta_j}} \right)^n - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha_i\beta_j}} \right)^6 \right] + \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha_i\beta_j}} \right)$$

Lennard-Jones + terme coulombien



potentiel tronqué pour ne pas
calculer d'effets à grande distance

EPSR introduit un potentiel empirique

- empirique car dérivé des données de diffraction
- traduit la différence entre la simulation et les données de diffraction

$$U_{EP}(r) = k_B T \sum_k C_k p_{n_k}(r, \sigma_k) \quad k=0,1,2,3,4,\dots$$

$$p_{n_k}(r, \sigma_k) = \frac{1}{4\pi\rho\sigma_r^3(n+2)!} \left(\frac{r}{\sigma_r}\right)^n e^{-\frac{r}{\sigma_r}}$$

C_k sont réels et peuvent être positif ou négatif
 σ_r est une fonction largeur (défini par l'utilisateur)

la fonction $p_n(r, \sigma)$ a une transformée de Fourier 3D exacte dans l'espace Q :

$$p_n(Q, \sigma) = 4\pi\rho \int p_n(r, \sigma) e^{iQ \cdot r} dr$$

$$p_n(Q, \sigma) = \frac{1}{(n+2) \left(\sqrt{1+Q^2\sigma^2}\right)^{(n+4)}} \left[2\cos(n\alpha) + \frac{1-Q^2\sigma^2}{Q\sigma} \sin(n\alpha) \right]$$

$$\alpha = \arctan(Q\sigma)$$

EPSR introduit un potentiel empirique

Les coefficients C_k sont estimés directement à partir des données de diffraction dans l'espace Q en ajustant une série de la forme

$$U_{EP}(Q) = 4\pi \int U_{EP}(r) e^{iQ \cdot r} d\mathbf{r} = \sum_k C_k p_{n_k}(Q, \sigma_Q)$$

Les C_k ainsi générés sont remis dans $U_{EP}(r)$ dans l'espace r

EPSR algorithme

1. Itération m, le potentiel empirique d'une paire atomique j est :

$$U_m^j(r) = k_B T \sum_k C_{k,m}^j P_{n_k}(r, \sigma_r) \quad \begin{array}{l} i = \text{données expérimentales} \\ j = \text{une paire d'atomes } (\alpha\beta) \end{array}$$

Au début, quand $m=1$ $C_{k,m}^j = 0$

2. Itération m, calcul de la différence entre données et modèle $F^{\text{exp}}(Q) - F^{\text{epsr}}(Q)$ et représentation par une somme $U_{EP}(Q)$

$$U_{EP}(Q) = \sum_k C_k P_{n_k}(Q, \sigma_Q)$$

3. A partir de cette différence on en déduit les coefficients C_k^i
4. Les coefficients sont accumulés

$$C_{k,m+1}^j = C_{k,m}^j + \sum_{i=1,M} w_{ji}^{-1} C_k^i$$

5. Ces nouveaux coefficients sont remis dans le potentiel empirique

Plus de détails :

A.K. Soper, Phys. Rev. B 72, 104204 (2005)

EPSR algorithme

Le cycle est répété un grand nombre de fois pour

1. C_k^i deviennent très petit et le potentiel empirique ne change plus
2. Le module du potentiel empirique atteint une limite pré-définie qui signifie généralement des erreurs systématiques dans les données

Pourquoi RMC ou EPSR ?

- Les données de diffraction sont exploités quantitativement et simultanément
 - L'experimentateur peut avoir confiance dans ses données
 - Modèles peuvent donner des informations sur les arrangements atomiques physiquement possibles
 - Des informations peuvent être obtenues quand le nombre de données expérimentales est inférieure au nombre de partiels
 - Permet de tester les potentiels
-
- RMC : <http://wwwisis2.isis.rl.ac.uk/rmc/>
 - EPSR : http://wwwisis2.isis.rl.ac.uk/disordered/DMGroup/DM_epsr.htm

Bibliographie

RMC :

Mc Greevy, R.L., Zetterström, P., 2001. *Reverse Monte Carlo modelling of network glasses: useful or useless ?* J. Non-Cryst. Solids, 293-295: 297-303.

McGreevy, R.L., 1995. *RMC - Progres, problems and prospects*. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A, 354(1): 1-16.

McGreevy, R.L., 2001. *Reverse Monte Carlo modelling*. J. Phys: Condens. Matter, 13: R877-R913.

McGreevy, R.L., Pusztai, L., 1988. *Reverse Monte Carlo simulation: a new techniques for the determination of disordered structures*. Mol. Sim., 1: 359-367.

EPSR :

Soper, A.K., 2001. *Tests of the empirical potential structure refinement method and a new method of application to neutron diffraction data on water*. Mol. Phys., 99(17): 1503-1516.

Soper, A.K., 2005. *Partial structure factors from disordered materials diffraction data: an approach using empirical potential structure refinement*. Phys. Rev. B, 72: 104204.