

Propriétés optiques et radiatives de matrices nanoporeuses de silice

Sylvain LALLICH¹, Franck ENGUEHARD^{1*}, Dominique BAILLIS²

¹ CEA / Le Ripault, BP 16, F-37260 Monts, France

² Centre de Thermique de Lyon, UMR CNRS 5008, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex, France

* (auteur correspondant : franck.enguehard@cea.fr)

Résumé - Cette étude a pour but d'améliorer la compréhension du transfert radiatif dans les matrices nanoporeuses de silice. Pour ce faire, après avoir déterminé les propriétés radiatives de ces matrices à partir de mesures optiques combinées à une méthode inverse, on confronte les résultats obtenus à des données issues de calculs prédictifs (théorie de Mie) sur la base d'un modèle de sphères enrobées. A partir des différences observées, étant donné le peu d'informations disponibles actuellement sur les nanoparticules constituantes et sur leur arrangement, on émet des hypothèses microstructurales qui devront être vérifiées prochainement.

Nomenclature

e épaisseur de l'échantillon, m
 L luminance spectrale, $W.m^{-2}.sr^{-1}.\mu m^{-1}$
 N nombre de directions discrètes
 R réflectance
 T transmittance
 z coordonnée géométrique cartésienne, m
Indices et exposants :
new valeur d'un paramètre après itération
old valeur d'un paramètre avant itération

Symboles grecs :
 β coefficient d'extinction, m^{-1}
 Φ fonction de phase de diffusion
 λ grandeur monochromatique, μm
 μ cosinus directeur ($\mu = \cos \theta$)
 θ angle polaire, rad
 ω albédo de diffusion
 Ξ fonction d'éclairement

1. Introduction

Les isolants thermiques nanoporeux, largement étudiés au Département Matériaux du CEA / Le Ripault, doivent leur succès à des propriétés d'isolation thermique exceptionnelles : leur conductivité thermique effective est de seulement quelques $mW.m^{-1}.K^{-1}$ lorsqu'ils sont placés sous vide primaire d'air. Ces isolants sont essentiellement constitués d'une matrice nanoporeuse de silice amorphe, de fibres leur conférant quelque tenue mécanique et de particules de taille micrométrique apportant de l'opacité infrarouge à l'ensemble. L'excellente capacité d'isolation de ces matériaux trouve son explication dans leur microstructure (dont une description détaillée est présentée dans [1]) : le niveau de porosité ($\approx 90\%$), la taille moyenne des pores (de l'ordre de la dizaine à la centaine de nm) et la fragmentation de la matière solide constituante (les particules de silice constituant la matrice nanoporeuse ont des diamètres d'environ 10 nm) entravent les transferts thermiques, qu'ils soient conductifs, convectifs ou radiatifs.

Le travail rapporté ici concerne l'étude du transfert radiatif au sein de ces isolants nanoporeux. Des travaux antérieurs ont permis d'estimer l'ordre de grandeur du flux radiatif circulant au sein de ces matériaux et de démontrer l'impact des microparticules sur leur niveau de conductivité radiative [2]. Dans cet article, on s'intéresse à la matrice nanoporeuse seule (*i.e.* dépourvue de microparticules et de fibres). On présente une comparaison des propriétés radiatives (*i.e.* spectres de coefficient d'extinction et d'albédo de diffusion) obtenues à partir de calculs prédictifs de type Mie d'une part, et à partir de mesures et d'une méthode inverse présentée ci-après d'autre part.

2. Caractérisation optique d'échantillons de matrice de silice de différentes épaisseurs

Le matériau étudié est une matrice nanoporeuse de silice, obtenue par compactage de particules quasi-sphériques de silice pyrogénée (Wacker HDK-T30) dont le diamètre a été estimé à partir de clichés de microscopie électronique en transmission (MET) entre 10 et 15 nm. Le matériau ainsi obtenu a une porosité de l'ordre de 90%, et on a pu en tirer trois échantillons de diamètres identiques (20 mm) et d'épaisseurs égales à 2.8 mm, 5.9 mm et 10.5 mm respectivement. Ces trois échantillons ont fait l'objet de caractérisations optiques à l'aide de deux spectromètres, un premier pour la gamme de longueur d'onde [250 nm - 2.5 μm] (spectromètre Varian Cary à réseau), et un second pour la gamme [1.6 μm - 20 μm] (spectromètre Bruker IFS66V à transformée de Fourier). Les grandeurs que nous avons mesurées sont les réflectances et transmittances monochromatiques directionnelles-hémisphériques : le spectromètre Varian a été équipé d'une sphère intégrante en PTFE, et le spectromètre Bruker d'une sphère intégrante en or.

Les spectres de réflectance et transmittance directionnelles-hémisphériques que nous avons collectés sur les trois échantillons sont présentés à la figure 1. On trouve logiquement que la transmittance diminue lorsque l'épaisseur du matériau augmente. Autour de la longueur d'onde de 3 μm , la transmittance est quasiment nulle : ce large pic d'absorption est attribué à la présence d'eau adsorbée dans le matériau. Au dessus de 8 μm , la transmission est coupée : cette coupure est due à l'absorption de la silice. En ce qui concerne la réflectance, celle-ci augmente avec l'épaisseur d'échantillon : un tel comportement est tout à fait cohérent, il trouve son explication dans le fait que la quantité de photons rétrodiffusés augmente avec l'épaisseur. Enfin, lorsque la longueur d'onde est supérieure à 8 μm , la réflectance devient indépendante de l'épaisseur d'échantillon, ce qui semble raisonnable : dans cette gamme de longueur d'onde, la silice étant très absorbante, même l'échantillon le plus mince est optiquement épais.

3. Procédure de détermination des propriétés radiatives de la matrice de silice par inversion des spectres optiques expérimentaux

La transcription des propriétés optiques mesurées sur nos échantillons (*i.e.* leurs spectres de réflectance et transmittance directionnelles-hémisphériques) en termes de propriétés radiatives (*i.e.* de spectres de coefficient d'extinction et d'albédo de diffusion) a été faite par inversion de l'équation du transfert radiatif (ETR). Ce chapitre décrit la procédure numérique que nous avons mise au point pour opérer cette transcription.

3.1. Problème direct : formulation de l'ETR

En géométrie cartésienne unidimensionnelle avec symétrie azimutale, supposant le milieu matériel diffusant, absorbant et non émettant (cette dernière hypothèse étant justifiée à température ambiante), la version monochromatique de l'ETR s'écrit sous la forme :

$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{\partial L_\lambda(z, \mu)}{\partial z} + L_\lambda(z, \mu) = \frac{\omega_\lambda}{2} \int_{\mu'=-1}^1 \Phi_\lambda(\mu', \mu) L_\lambda(z, \mu') d\mu' \quad (1)$$

où L_λ représente la luminance monochromatique directionnelle (λ désigne la longueur d'onde), z la coordonnée cartésienne (variant entre 0 et l'épaisseur e de l'échantillon), β_λ le coefficient d'extinction monochromatique, ω_λ l'albédo de diffusion monochromatique, Φ_λ la fonction de phase de diffusion monochromatique, et enfin $\mu = \cos \theta$ où θ est l'angle polaire.

La taille des nanoparticules étant de l'ordre de la dizaine de nm, les longueurs d'onde d'intérêt étant de l'ordre du micromètre, on se situe clairement dans le régime de Rayleigh. Nous avons donc retenu la fonction de phase de Rayleigh pour nos calculs, bien qu'elle ne soit valable *a priori* que lorsqu'on se trouve dans le régime de diffusion indépendante, ce qui n'est pas le cas ici. On rappelle

que la diffusion est dite indépendante lorsque chaque particule diffuse sans être affectée par la présence des particules voisines.

Le matériau étant très poreux (de l'ordre de 90%) et à porosité exclusivement ouverte, le contraste d'indice entre lui et le gaz ambiant est très faible, on peut donc adopter des conditions aux limites de type « frontière transparente » :

- en $z = 0$: $L_\lambda(0, \mu) = \Xi(\mu)$ pour $\mu > 0$, où $\Xi(\mu)$ est la fonction d'éclairement. Cette fonction doit être choisie fortement directionnelle dans la direction $\mu = 1$. Nous en avons retenu une forme gaussienne : $\Xi(\mu) = \exp\left(-((\mu - 1)/0.1)^2\right)$;
- en $z = e$: $L_\lambda(e, \mu) = 0$ pour $\mu < 0$.

Les quantités e et Φ_λ étant connues, la donnée des grandeurs β_λ et ω_λ permet de résoudre le problème mathématique constitué par l'ETR et ses deux conditions aux limites, *i.e.* de déterminer le champ de luminance $L_\lambda(z, \mu)$. A partir de ce champ, les transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques s'expriment par:

$$T_\lambda = \left(\int_0^1 L_\lambda(e, \mu) \mu d\mu \right) / \left(\int_0^1 \Xi(\mu) \mu d\mu \right) \quad R_\lambda = - \left(\int_{-1}^0 L_\lambda(0, \mu) \mu d\mu \right) / \left(\int_0^1 \Xi(\mu) \mu d\mu \right) \quad (2)$$

Bien que les expressions de R_λ et T_λ soient écrites sous la forme de réflectance et transmittance hémisphériques-hémisphériques, la forme très directionnelle de la fonction d'éclairement $\Xi(\mu)$ fait que ce sont en fait des grandeurs directionnelles-hémisphériques.

Ainsi, l'épaisseur e de l'échantillon étant connue et la fonction de phase de diffusion monochromatique Φ_λ étant *a priori* fixée, la donnée des valeurs numériques du coefficient d'extinction monochromatique β_λ et de l'albédo de diffusion monochromatique ω_λ permet le calcul des réflectance et transmittance monochromatiques directionnelles-hémisphériques R_λ et T_λ .

3.2. Résolution numérique du problème direct par la méthode des ordonnées discrètes

La méthode des ordonnées discrètes est une technique numérique qui consiste à remplacer les intégrales angulaires par des sommes discrètes appelées quadratures :

$$\int_{4\pi} f(\vec{\Delta}) d\Omega \approx \sum_{i=1}^N w_i f(\Delta_i) \quad (3)$$

où l'espace angulaire est discrétisé en N directions distinctes Δ_i auxquelles sont associés des poids w_i . Parmi les nombreuses formulations de quadratures numériques existantes, nous avons choisi une quadrature de type Gauss comprenant 32 directions [3].

En appliquant le principe décrit ci-dessus au terme intégral de l'équation (1), l'ETR devient :

$$\frac{\mu_j}{\beta_\lambda} \frac{\partial L_\lambda(z, \mu_j)}{\partial z} + L_\lambda(z, \mu_j) = \frac{\omega_\lambda}{2} \sum_{i=1}^N w_i \Phi_\lambda(\mu_i, \mu_j) L_\lambda(z, \mu_i) \quad (4)$$

De la même manière, les intégrales angulaires sont remplacées par des sommes discrètes dans les expressions (2) de R_λ et T_λ .

Pour la résolution numérique de l'équation (4), on discrétise spatialement (*i.e.* en z) le domaine spatial étudié et on développe l'ETR avec une écriture de type différences finies.

3.3. Problème inverse : détermination du couple « radiatif » ($\beta_\lambda, \omega_\lambda$) à partir du couple « optique » (R_λ, T_λ)

A partir des spectres optiques expérimentaux, on évalue les spectres de coefficient d'extinction et

d'albédo de diffusion du matériau en utilisant une méthode inverse de type Newton-Raphson.

Appelons F_1 la fonction qui au couple $(\beta_\lambda, \omega_\lambda)$ associe la transmittance T_λ et F_2 la fonction qui au couple $(\beta_\lambda, \omega_\lambda)$ associe la réflectance R_λ . Pour chaque longueur d'onde λ considérée (qui sera omise dans les notations à suivre), chercher le couple (β, ω) qui permet d'obtenir les transmittance et réflectance obtenues expérimentalement T_{exp} et R_{exp} revient à résoudre le système non linéaire suivant : $\{F_1(\beta, \omega) - T_{exp} = 0 ; F_2(\beta, \omega) - R_{exp} = 0\}$

A partir d'une position (β, ω) initiale (typiquement le couple déterminé pour la longueur d'onde précédente), le vecteur (β, ω) est corrigé selon la formule de Newton-Raphson suivante :

$$\begin{pmatrix} \beta \\ \omega \end{pmatrix}_{new} = \begin{pmatrix} \beta \\ \omega \end{pmatrix}_{old} - \begin{pmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \beta} & \frac{\partial F_1}{\partial \omega} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \beta} & \frac{\partial F_2}{\partial \omega} \end{pmatrix}_{old}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} F_1(\beta_{old}, \omega_{old}) - T_{exp} \\ F_2(\beta_{old}, \omega_{old}) - R_{exp} \end{pmatrix}$$

jusqu'à ce que le critère de convergence retenu soit satisfait : $\max\left(\frac{\beta_{new} - \beta_{old}}{\beta_{new}}, \frac{\omega_{new} - \omega_{old}}{\omega_{new}}\right) \leq 10^{-6}$.

La procédure d'inversion de l'ETR décrite ci-dessus a été appliquée aux spectres R_λ et T_λ expérimentaux collectés sur l'échantillon d'épaisseur 2.8 mm. Dès que l'une des deux grandeurs optiques mesurées passait en deçà de 1%, nous l'avons ignorée et par conséquent n'avons pas traité ces données. Les spectres β_λ et ω_λ de la matrice de silice résultant de l'inversion sont tracés sur les graphes de la figure 2 (points noirs).

4. Propriétés radiatives de la matrice de silice - comparaison avec un calcul prédictif de Mie et discussion

Le matériau étudié est composé de nanoparticules de silice supposées parfaitement sphériques et disséminées de façon structurée dans l'air ambiant. La silice pyrogénée non traitée a un comportement fortement hydrophile dû à la présence de nombreux groupements silanol à sa surface. Le modèle de Mie utilisé par la suite pour simuler les propriétés radiatives de notre matrice nanoporeuse de silice doit donc prendre en compte la présence d'une fine pellicule d'eau enveloppant un noyau de silice. Pour ce faire, nous avons utilisé la routine de calcul de diffusion de Mie pour une sphère enrobée (routine « bhcoat »), développée par Bohren et Huffman [4]. Cette routine permet de calculer l'interaction d'une sphère avec un rayonnement électromagnétique. Pour déterminer les propriétés radiatives de la matrice, nous supposons que les particules constituantes sont toutes de même taille et sont réparties de manière homogène dans l'espace. Sous l'hypothèse de la diffusion indépendante, le coefficient d'extinction (de diffusion) du milieu homogène équivalent s'obtient en sommant simplement les sections efficaces d'extinction (de diffusion) sur le nombre de particules par unité de volume.

Dans un premier temps, nous avons calculé les spectres de coefficient d'extinction et d'albédo de diffusion d'une matrice nanoporeuse composée de nanoparticules de silice amorphe de diamètre (uniforme) égal à 14 nm et de fraction volumique égale à 10%. Les spectres sont reportés sur la figure 2 (traits continus) avec les résultats expérimentaux obtenus *via* la méthode inverse. Avant 2.5 μm , la correspondance entre calcul et expérience n'est pas satisfaisante : l'écart entre les coefficients d'extinction issus de la théorie de Mie et ceux obtenus par inversion de l'ETR est supérieur à un ordre de grandeur, et par ailleurs le spectre d'albédo calculé semble essentiellement décalé vers les basses longueurs d'onde par rapport au spectre expérimental. De telles différences ne peuvent *a priori* pas s'expliquer par le seul phénomène de diffusion dépendante. Par ailleurs, le décalage entre les deux spectres d'albédo indique clairement qu'un meilleur accord entre calcul et

expérience pourrait être obtenu du point de vue des albédos en augmentant le diamètre des particules dans le calcul de Mie. Suivant ce raisonnement, on a donc cherché un « diamètre apparent » des nanoparticules permettant d'obtenir par calcul des spectres de propriétés radiatives aussi proches que possible de nos données expérimentales. Il s'avère que, pour le spectre d'extinction comme pour celui d'albédo, un diamètre de 55 nm donne d'excellents résultats, lesquels sont présentés sur la figure 3.

Dès lors se pose la question de la justification de cette valeur de 55 nm pour le diamètre des nanoparticules de silice. L'écart entre le diamètre estimé au MET (entre 10 et 15 nm) et le diamètre déterminé à partir des propriétés radiatives obtenues par méthode inverse peut s'expliquer par la méconnaissance de la granulométrie des nanoparticules qui servent à la fabrication de échantillons. Si l'on suppose que le diamètre des nanoparticules n'est pas uniforme mais distribué, alors le diamètre de 55 nm peut être considéré comme étant le diamètre effectif rendant au mieux compte *via* la théorie de Mie des propriétés radiatives constatées expérimentalement pour la matrice de silice. Ce résultat n'apparaît pas absurde quand on sait que les particules primaires de silice pyrogénée ont tendance, lors du procédé de fabrication, à coalescer en des agrégats dont le diamètre hydraulique équivalent moyen est d'environ 120 nm [5].

5. Conclusions

Une comparaison des spectres de coefficient d'extinction et d'albédo de diffusion déterminés à partir de résultats expérimentaux et d'une méthode inverse d'une part et d'un calcul prédictif de Mie d'autre part a été présentée. La concordance des résultats s'est avérée très imparfaite lorsque le diamètre réel des nanoparticules de silice (≈ 14 nm) était entré dans les calculs de Mie ; en revanche, moyennant l'utilisation d'un diamètre effectif de 55 nm dans ces mêmes calculs, l'accord entre théorie et expérience s'est très nettement amélioré, que ce soit pour les coefficients d'extinction ou les albédos de diffusion. La complexité de la microstructure du matériau et la simplicité du modèle utilisé (aucun agencement de la matière n'est pris en compte dans les calculs de Mie) ne nous permettent à l'heure actuelle que d'avancer des suppositions quant à l'organisation de la structure solide. Sur la base de ce constat, nous nous engageons dans une technique de modélisation dite « Approximation Dipolaire Discrète » [6,7], méthode de calcul qui permet la prise en compte non seulement de la structuration matérielle mais aussi des effets de dépendance. Parallèlement, nous avons développé un algorithme du type « Diffusion Limited Cluster-Cluster Aggregation » qui permet la génération informatique d'agglomérats de nanoparticules. Pour assurer la représentativité du matériau virtuel généré, nous nous basons sur trois critères mesurables expérimentalement : porosité, surface spécifique et dimension fractale. A ce jour, les deux premiers critères (porosité $\approx 90\%$ et surface spécifique $\approx 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) sont vérifiés. Pour la détermination expérimentale de la dimension fractale de notre matrice de silice, une étude basée sur la diffusion des rayons X est en cours.

Références

- [1] J.-M. Goyhénèche et E. Bruneton, Caractérisation thermique et microstructurale d'un isolant microporeux, *Congrès Français de Thermique - SFT 99*, Elsevier, Arcachon, France, 1999, 509-514.
- [2] F. Enguehard, Multi-scale modelling of radiation heat transfer through nanoporous superinsulating materials, accepté pour publication dans *International Journal of Thermophysics* (2007).
- [3] M. Abramowitz et I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, Dover Publications, New York, 1965.
- [4] C. F. Bohren et D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley and Sons, New York, 1983.
- [5] Brochure Wacker, http://www.wacker.com/internet/webcache/de_DE/_Downloads/CMP_en.pdf.
- [6] B. T. Draine et P. J. Flatau, Discrete dipole approximation for scattering calculations, *Journal of the Optical Society of America A*, 11-4 (1994), 1491-1499.
- [7] H. Okamoto, Light scattering by clusters : the a1-term method, *Optical Review*, 2-6 (1995), 407-412.

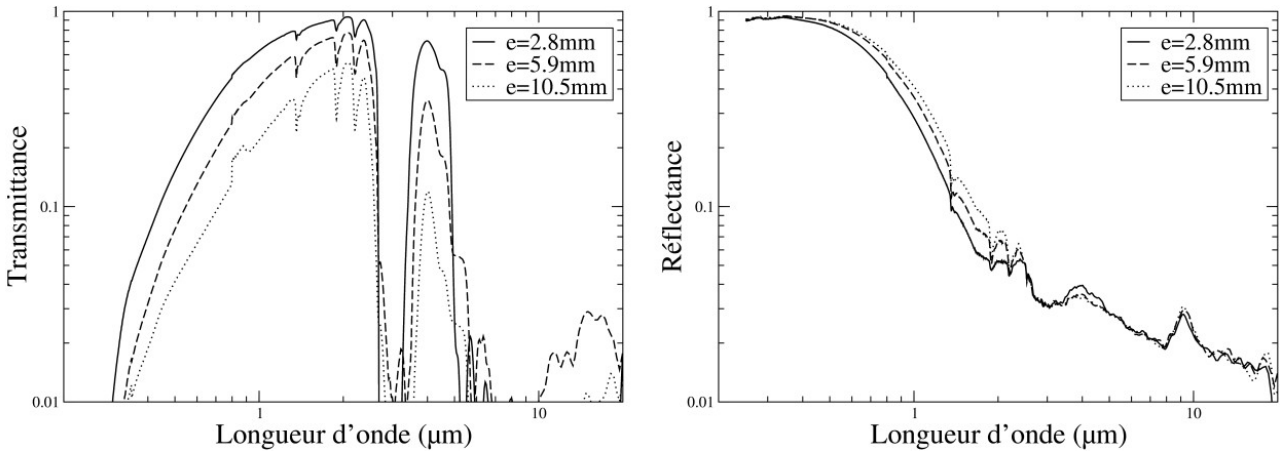


Figure 1 : Spectres expérimentaux de transmittance et de réflectance directionnelles-hémisphériques collectés sur 3 échantillons de matrice de silice d'épaisseurs différentes sur la gamme de longueur d'onde [25 nm - 20 μm].

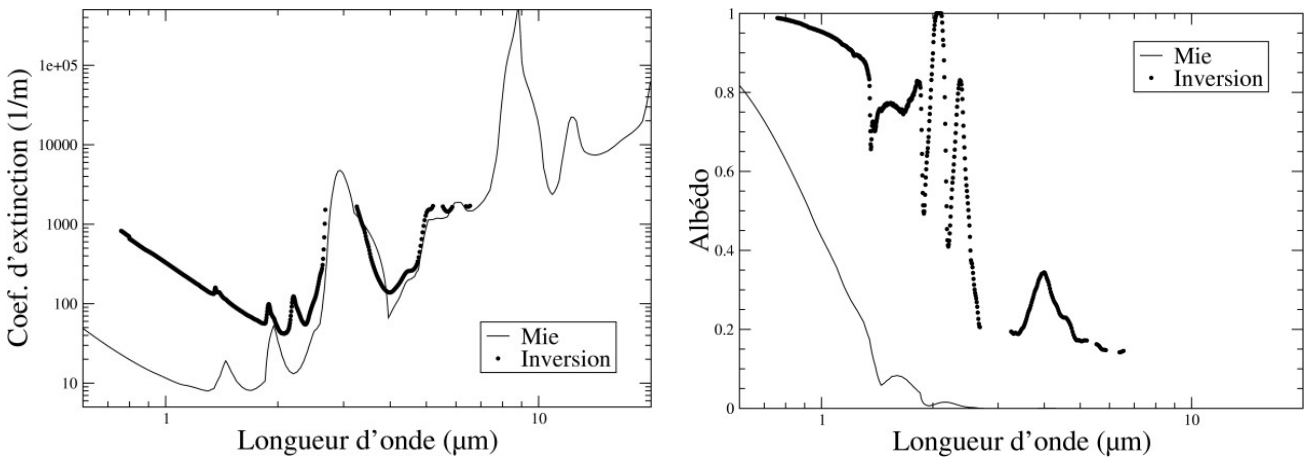


Figure 2 : Comparaison d'un calcul prédictif de Mie à nos résultats expérimentaux. Figure de gauche : spectres d'extinction ; figure de droite : spectres d'albédo. Données du calcul de Mie : particules de silice amorphe de diamètre 14 nm enrobées de 2 Å d'eau, fraction volumique = 10%.

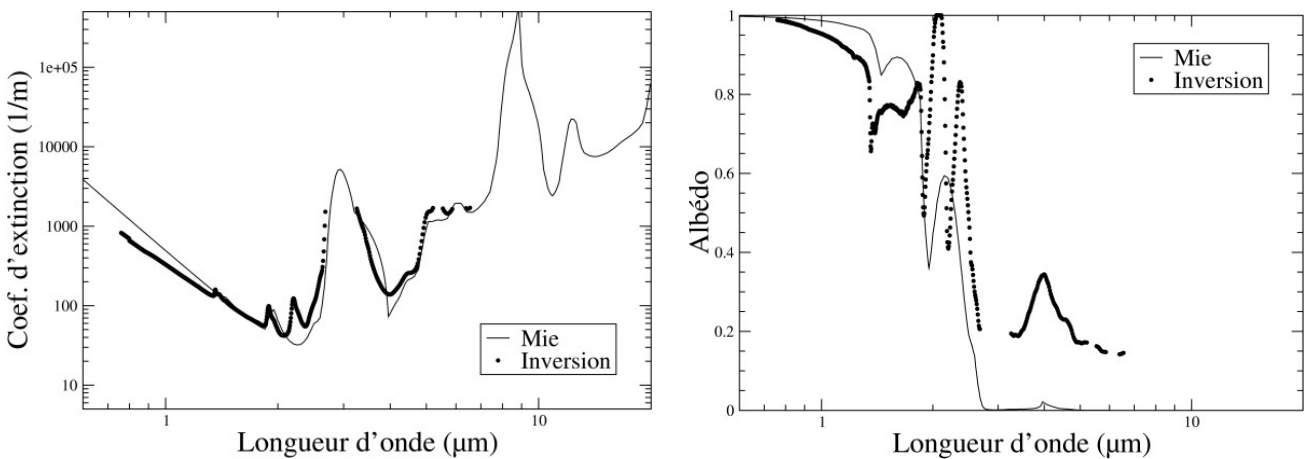


Figure 3 : Comparaison d'un calcul prédictif de Mie à nos résultats expérimentaux. Figure de gauche : spectres d'extinction ; figure de droite : spectres d'albédo. Données du calcul de Mie : particules de silice amorphe de diamètre 55 nm enrobées de 2 Å d'eau, fraction volumique = 10%.