

Calcul de la conductivité thermique de nanofluides par dynamique moléculaire.

Clément LE GOFF, Philippe BEN-ABDALLAH* et Ahmed OULD EL MOCTAR

Laboratoire de Thermocinétique, CNRS UMR 6607

Ecole Polytechnique de l'université de Nantes 44 306 Nantes cedex 03.

*(auteur correspondant : pba@univ-nantes.fr)

Résumé - On utilise la technique de la dynamique moléculaire hors équilibre pour calculer la conductivité thermique d'un fluide de Lennard-Jones dans lequel sont dispersées des nanoparticules solides. Les simulations numériques montrent que ce coefficient de transport n'est pas une propriété intrinsèque du fluide mais qu'il dépend étroitement de la fraction volumique en nanoparticule et de la nature de leurs interactions. Nos résultats suggèrent que le gain de conductivité observé dans les nanofluides est directement lié à une amélioration importante du transfert de chaleur à travers les nanoparticules.

Nomenclature

T température
U potentiel
 L_α coefficient de Onsager
 X_α forces thermodynamique
Z valence
 J_m flux de masse en $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

J_q flux de chaleur en W m^{-2}
e charge de l'électron
m masse en kg
 σ_n diamètre de la nanoparticule
 A_H constante de Hamaker

Indices et exposants

el électrique
ff fluide-fluide
fn fluide-nanoparticule

Symboles grecs

ε unité d'énergie
 λ conductivité thermique du fluide de base
 Ψ_0 potentiel électrostatique
 μ potentiel chimique
 κ_d inverse de la longueur de Debye

1. Introduction

Certaines études expérimentales [1-3] menées sur des solutions colloïdales obtenues par dispersion de nanoparticules solides dans un liquide, ont montré un accroissement anormal de la conductivité thermique comparé aux résultats prédits par la théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett [4] (MG). Ces résultats ont suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique (voir par exemple refs. [5-6]) car ils ouvraient la voie à des applications très prometteuses dans le domaine du management thermique. Des efforts considérables ont dès lors été réalisés, tant sur le plan expérimental que théorique, pour tenter d'expliquer le comportement thermique singulier de ces nanofluides. Cependant, à ce jour, aucun mécanisme n'a pu clairement expliquer ce gain de conductivité et le problème reste aujourd'hui totalement ouvert. Néanmoins, récemment Vladkov and Barrat [7] ont fait une avancée significative vers l'identification des mécanismes qui sont à l'origine de ce phénomène. En

utilisant des simulations par dynamique moléculaire sur un mélange binaire fluide-nanoparticule ne contenant qu'une seule nanoparticule ils ont montré que la conductivité thermique obéissait rigoureusement à la théorie de MG. Ce résultat, apparemment anodin, démontre en fait que l'augmentation de conductivité thermique observé dans les nanofluides résulte de la présence de multiples nanoparticules en suspension et de leurs interactions.

D'autres simulations numériques (Evans et al. [8]) réalisées sur une population de nanoparticules qui n'interagissent pas entre elles ont confirmées ce résultat.

Nous poursuivons ici ce travail en incluant les forces répulsives liées à la présence de la double couche électrique à la surface des colloïdes (Fig.1) et les forces d'attraction (van Der Waals) entre les nanoparticules dues aux interactions dipolaires. L'impact de ces forces sur la conductivité thermique du fluide de base est étudié par la méthode de la dynamique moléculaire hors équilibre.

2. Transport de chaleur et de masse dans un nanofluide

2.1 Diffusion et thermodiffusion

Par définition un nanofluide est un système binaire diphasique liquide solide. Au voisinage d'un état d'équilibre thermodynamique, le flux de masse $\langle \mathbf{J}_m \rangle$ associé à la diffusion des molécules de la phase liquide et le flux de chaleur $\langle \mathbf{J}_q \rangle$ à travers ce fluide sont reliés aux affinités ou forces thermodynamiques $\mathbf{X}_m = -\frac{1}{T} \nabla \mu$ et $\mathbf{X}_q = -\frac{1}{T^2} \nabla T$ par les relations linéaires suivantes [9] :

$$\langle \mathbf{J}_m \rangle = L_{mm} \mathbf{X}_m + L_{mq} \mathbf{X}_q, \quad (1)$$

$$\langle \mathbf{J}_q \rangle = L_{qm} \mathbf{X}_m + L_{qq} \mathbf{X}_q. \quad (2)$$

Lorsque l'on substitue la force thermodynamique \mathbf{X}_m issue de la relation (1) à la relation (2) alors, en vertu de la symétrie des coefficients de Onsager ($L_{mq} = L_{qm}$), le flux de chaleur s'exprime sous la forme

$$\langle \mathbf{J}_q \rangle = \frac{L_{qm}}{L_{mm}} \langle \mathbf{J}_m \rangle + \left[L_{qq} - \frac{L_{qm}^2}{L_{mm}} \right] \mathbf{X}_q. \quad (3)$$

Quand le flux de masse est absent (état stationnaire), cette relation dégénère en une simple loi de Fourier

$$\langle \mathbf{J}_q \rangle = -\lambda \nabla T \quad (4)$$

où $\lambda = \frac{1}{T^2} \left(L_{qq} - \frac{L_{qm}^2}{L_{mm}} \right)$ désigne la conductivité thermique du fluide. Dans ce cas la mesure

combinée du flux de chaleur et du gradient de température à travers le fluide permet de déterminer sa conductivité thermique. Dans le cas contraire tous les coefficients de Onsager doivent être identifiés pour déterminer la conductivité thermique.

2.2 Dynamique moléculaire hors équilibre

Nous allons maintenant utiliser une technique de dynamique moléculaire hors équilibre [10] pour déterminer la conductivité thermique du fluide de base en présence de nanoparticules. Le système modèle que nous étudions (Fig.3) ici est constitué de nanoparticules dispersées dans

de l'argon liquide. Les interactions entre les molécules du fluide de base (ff) et entre ces molécules et les nanoparticules (fn) sont de type Lennard-Jones (LJ)

$$U_{ij}^{ff} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad r_{ij} \leq r_c \quad (5)$$

$$U_{ij}^{fn} = 4\tilde{\varepsilon} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - \frac{1}{2}(\sigma_n - \sigma)} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij} - \frac{1}{2}(\sigma_n - \sigma)} \right)^6 \right], \quad r_{ij} \leq \tilde{r}_c + \frac{1}{2}(\sigma_n - \sigma). \quad (6)$$

Ici $\sigma = 0.34$ nm est le diamètre d'une molécule d'argon, $\sigma_n = 10\sigma$ le diamètre d'une nanoparticule, r_{ij} la distance centre à centre entre deux particules (molécule-molécule ou molécule-nanoparticule), $\varepsilon = 1$ kJ/mol est la profondeur du puit du potentiel de LJ pour l'interaction entre atomes d'argon tandis que le creux du potentiel de l'interaction nanoparticule-atome atteint $\tilde{\varepsilon} = 50\varepsilon$ (il est responsable d'une stratification des atomes d'argon autour des nanoparticules (Fig. 5)). Enfin, $r_c (= 1.5\sigma)$ et $\tilde{r}_c (= 2.5\sigma)$ représentent le rayon de coupure des potentiels (5) et (6). La contribution des termes en $O(-1/r_{ij}^6)$ sur la force d'interaction qui résulte de ces potentiels est attractive. Elle est due aux interactions de van Der Waals [11] entre les particules. Quand à celle liée aux termes en $O(1/r_{ij}^{12})$, elle est répulsive et empêche l'interpénétration des nuages électroniques des particules (principe d'exclusion de Pauli).

Les forces d'interaction entre les nanoparticules sont également prises en compte dans ce travail. Elles résultent de la combinaison de deux effets : l'attraction de van der Waals liée aux interactions dipolaires entre les nanoparticules et l'interaction électrostatique (répulsive) due à la présence d'une double couche électrique à la surface des nanoparticules Fig 1. Les potentiels d'interactions correspondant (Fig.2) prennent alors la forme suivante : [12-13]

$$U^{vdw}(r) = -\frac{A_H}{12} \left[\frac{\sigma_n^2}{r^2 - \sigma_n^2} + \frac{\sigma_n^2}{r^2} + 2 \ln \left(\frac{r^2 - \sigma_n^2}{r^2} \right) \right] \quad (7)$$

où A_H représente la constante de Hamaker de la nanoparticule et

$$U^{el}(r) = B \frac{\exp(-\kappa_d(r))}{r}, \quad (8)$$

où $B = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(Z \frac{\exp(\kappa_d \sigma_n)}{1 + \kappa_d \sigma_n} \right)^2$ est une constante qui dépend de la longueur de Debye κ_d^{-1} de la perméabilité du vide ε_0 , de la perméabilité relative ε_r du solvant, de la charge e de l'électron et de la valence Z dans la nanoparticule.

Afin d'accéder à la conductivité thermique du fluide nous générons dans une direction (y sur la Fig.3) un gradient de température dans notre milieu. Un des moyens les plus simples pour créer ce gradient est d'injecter un flux de chaleur $\dot{Q} = dQ/dt$ aux deux extrémités du milieu et d'extraire $2\dot{Q}$ au milieu de la boîte de simulation. Cette approche a le mérite de maintenir une symétrie (par rapport à l'axe $y=0$) dans le milieu étudié ce qui permet d'utiliser des conditions aux limites périodiques dans toutes les directions d'espace. Notons ici que la puissance que l'on injecte et que l'on retire du milieu est suffisamment faible pour que le système reste au voisinage d'un état d'équilibre. Le champ de température (Fig. 4) au sein

du milieu est quant à lui calculé par la technique de renormalisation des vitesses développée par Berendsen [14]. Pour éviter toute présence de nanoparticules dans les zones d'injection et de retrait du flux de chaleur, une force de rappel harmonique est appliquée sur les nanoparticules, pour les maintenir en dehors des zones thermostatées. Le flux de chaleur qui se propage dans le milieu dans la direction du gradient de température vaut alors

$$\langle J_q^y \rangle = \frac{1}{\sigma L} \frac{dQ}{dt}, \quad (10)$$

où σ représente ici l'épaisseur de la zone thermostatée et L sa longueur (Fig.3).

D'autre part, comme on l'a vu dans la section 2.1 (Eqs. (3) et (4)), en l'absence de flux massique, le flux de chaleur est directement relié à la conductivité thermique par une loi de Fourier. Or, en régime stationnaire on vérifie que $\langle J_m^y \rangle = 0$ si bien que

$$\langle J_q^y \rangle = -\lambda \frac{dT}{dy}. \quad (11)$$

Ainsi, pour un profil de température $T(y)$ linéaire (Fig.4), la conductivité thermique s'écrit

$$\lambda = \frac{\langle J_q^y \rangle L}{2(T_c - T_f)} = \frac{1}{2\sigma} \frac{\dot{Q}}{T_c - T_f}, \quad (12)$$

où T_c et T_f représentent respectivement la température du côté de la face chauffée et la température au centre.

2.3 Détails de la simulation numérique

Toutes les simulations ont été réalisées avec une phase liquide de densité $\rho \approx 0.5$ constituée de 10000 atomes d'argons qui ont une masse $m = 6.63 \times 10^{-23} \text{ Kg}$. La masse des nanoparticules est quant à elle de 300 fois la masse des atomes d'argon et la fraction surfacique en nanoparticule choisie dans cette étude est de 8% ce qui correspond à un nombre total de 16 nanoparticules. Les équations de la dynamique pour les nanoparticules et les atomes d'argon sont résolues à l'aide d'un algorithme de Verlet avec un pas de temps de $5. \times 10^{-3} \tau_{LJ}$ (τ_{LJ} correspond à la durée ($\tau_{LJ} = \sqrt{\sigma^2 m / \epsilon}$) mis par un atome d'argon pour se déplacer sur une distance égale à son diamètre). De plus, pour réduire la durée des expériences numériques on utilise la technique dite des cellules liées et des listes chaînées [15].

Le protocole des simulations est le suivant : le système est dans un premier temps thermostaté pendant une durée de $500\tau_{LJ}$ à une température $T=1$ (en unité LJ). Puis on place le système dans un état hors d'équilibre en injectant (resp. enlevant) une puissance $\dot{Q} = 4\epsilon / \tau_{LJ}$ (resp. $2\dot{Q}$) dans la zone supérieure (resp. centrale) représentée en gris sur la Fig. 3 pendant une durée de $2000\tau_{LJ}$. Au terme de cette phase on enregistre le champ local de température pendant 7500τ pour obtenir un profil de température moyenné sur cet intervalle de temps et calculer la conductivité du fluide de base (Tab.1) à partir de la relation (12).

3. Conclusion

Dans ce travail nous avons montré (Tab.1) que la conductivité thermique du fluide de base est significativement réduite par la présence des nanoparticules. Or les résultats expérimentaux disponibles montrent au contraire que la conductivité effective des nanofluides est généralement amplifiée par la présence des nanopaticules. Notre résultat démontre donc d'une part, que la théorie de MG échoue à décrire l'augmentation de conductivité observée dans les

nanofluides et d'autre part, que le gain en conductivité est probablement lié à l'amélioration de la conductivité thermique effective des nanoparticules elles mêmes lorsque celles-ci sont très proches les unes des autres (présence de clusters) ou encore que cette augmentation résulte de mécanismes d'interactions collectifs plus complexes.

Références

[1] J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, and L. J. Thompson, Appl. Phys. Lett. **78**, 718 (2001).
 [2] S. Lee, S. U. S. Choi and J. A. Eastman, J. Heat Transfer **121**, 28 (1999).
 [3] S.K. Das, N. Putra, P. Thiesen and W. Roetzel, J. Heat Transfer **125**, 567 (2003).
 [4] R. L. Hamilton and O. K. Crosser, Ind. Eng. Chem. Fundam. **1**, 187 (1962).
 [5] P. Keblinski, J. A. Eastman and D. G. Cahill, Materials Today **8**, 36 (2005).
 [6] R. Prasher, P. Bhattacharya and P. E. Phelan, Phys. Rev. Lett. **94**, 025901 (2005).
 [7] M. Vladkov and J. L. Barrat, Nano Lett. **6**, 1224 (2006).
 [8] W. Evans, J. Fish and P. Keblinski, Appl. Phys. Lett. **88**, 093116 (2006)
 [9] R. Balian, Du microscopique au macroscopique, Ellipses, (1982).
 [10] S. Maruyama, Physica B, 323, 193 (2002).
 [11] B. Cabane, S. Hénon, Liquides, Solutions, Dispersions, Emulsions, Gels (Belin 2003).
 [12] J.P Hansen, I.R. McDonald, Theory of simple liquids (Academic Press Elsevier 2005)
 [13] R. J. Hunter, Foundations of colloid science, (Oxford Univ. Press 2005)
 [14] H. J. C. Berendsen et al., J. Chem. Phys., 81, 3684 (1984).
 [15] M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids, (Oxford Sci. Publ., 1987).

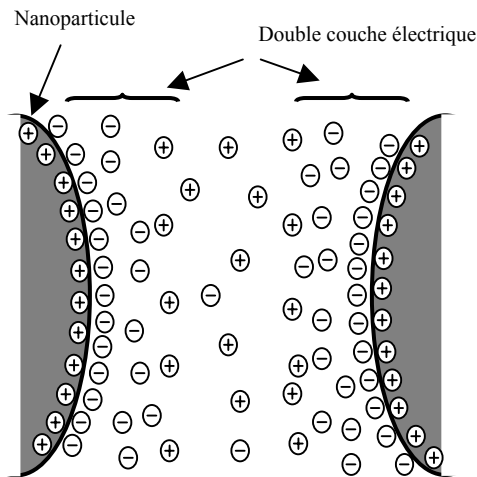


Figure 1: Illustration de la zone d'interaction des double couches électriques qui se forment à l'interface des nanoparticules à la suite d'un mécanisme d'ionisation ou de dissociation. Ces interactions sont responsables de la présence d'une force électrostatique répulsive entre chaque paire de particule.

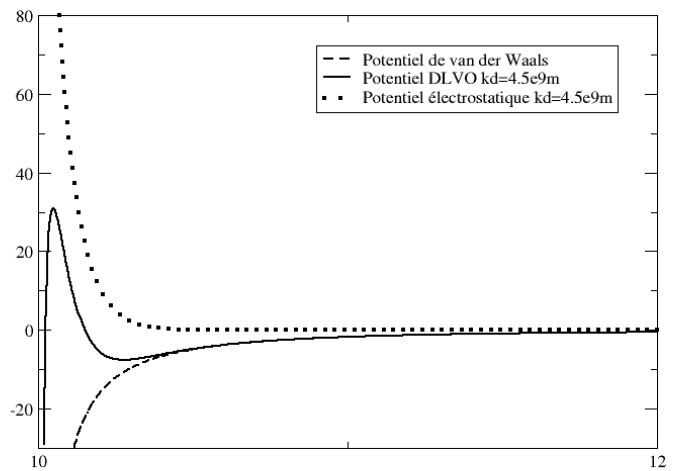


Figure 2: Potentiels d'interaction entre les nanoparticules. Les potentiels de vdW et électrostatique sont resp. attractifs et répulsifs. Le potentiel DLVO possède une barrière dont la hauteur dépend de la longueur de Debye.

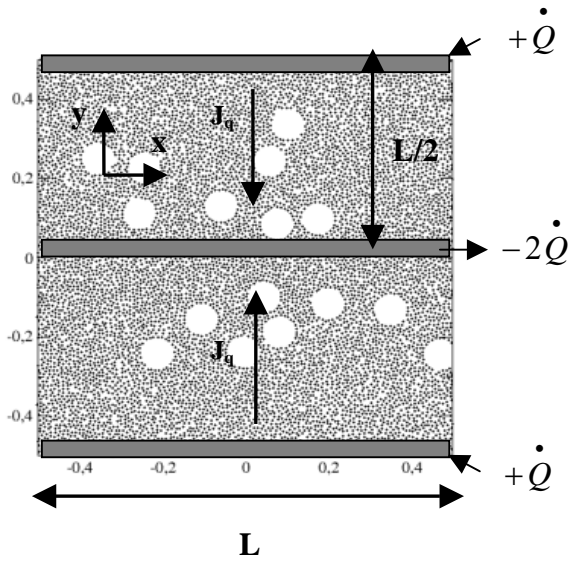


Figure 3 : Positions des molécules de solvant et des nanoparticules à l'intérieur de la boîte de simulation pour un potentiel d'interaction entre nanoparticules de type DLVO.

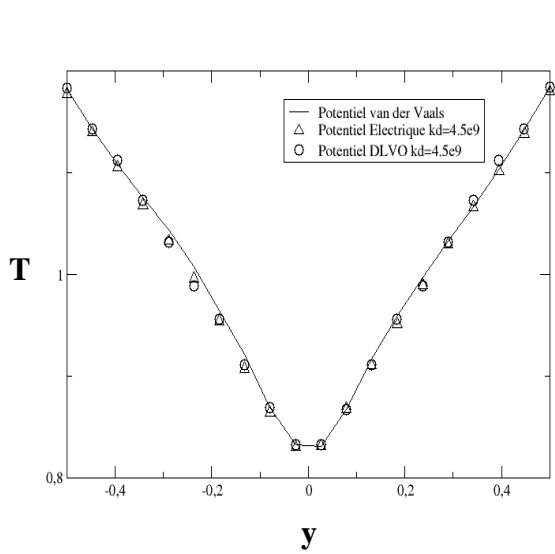


Figure 4 : Profil de température (LJ) du liquide suivant y pour différents types d'interaction entre nanoparticules.

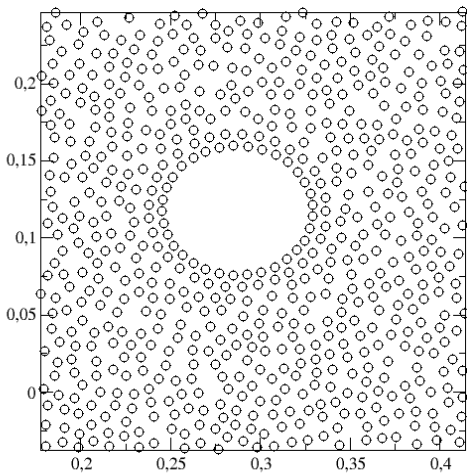


Figure 5 : Stratification des atomes d'argon autour d'une nanoparticule lorsque le potentiel d'interaction atome-particule est fortement attractif ($\tilde{\epsilon} = 50\epsilon$).

	U^{el} $\kappa_d = 4.5 \times 10^9$	U^{vDW}	$U^{DLVO} = U^{el} + U^{vDW}$ ($\tilde{\epsilon} = \epsilon$)	$U^{DLVO} = U^{el} + U^{vDW}$ ($\tilde{\epsilon} = 50\epsilon$)
λ / λ_0	0.85	0.82	0.80	0.82

Table 1 : Rapport entre la conductivité λ du fluide de base en présence de nanoparticules (8% vol.) et la conductivité $\lambda_0 = 6.59$ (unité LJ) du fluide de base sans particule pour différents potentiels d'interaction.