



# TRANSFERTS DE CHALEUR ENTRE DEUX NANOCRISTALLITES DE SILICE

Journée SFT

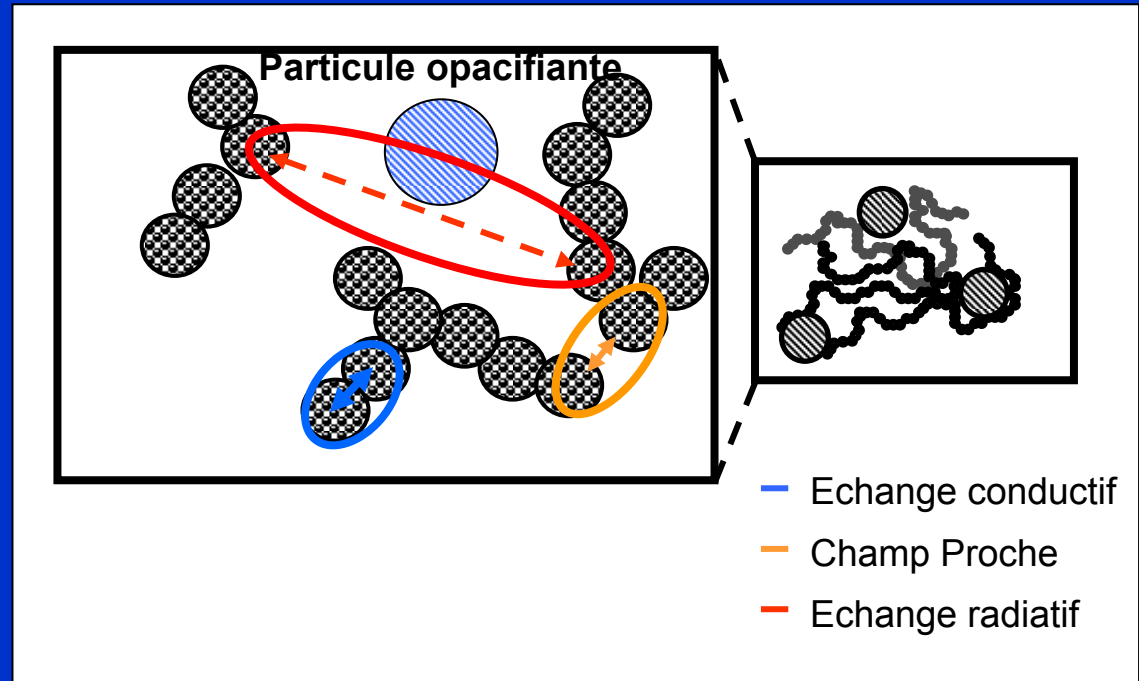
Thermique des matériaux nanoporeux

G. Domingues, S. Volz, K. Joulain, J-J. Greffet

Jeudi, 27 Janvier 2005

Travaux soutenus par le CEA/Ripault

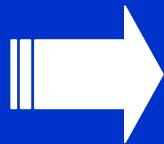
# APPLICATION : LES AEROGELS DE SILICE



Conductivité thermique :  $4 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (air :  $25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

Modèles macroscopiques :  $\lambda_{\text{éq}} = \lambda_{\text{gaz}} + \lambda_{\text{solide}} + \lambda_{\text{radiatif}}$

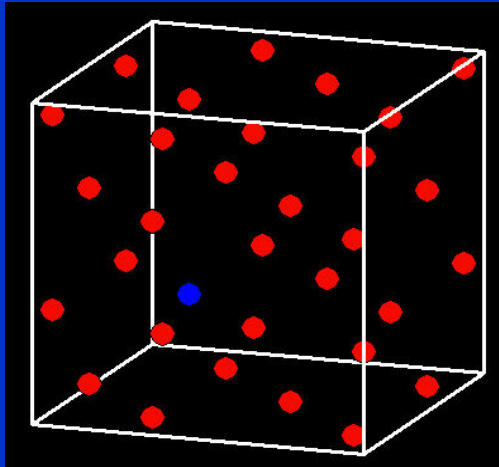
Déterminer la conductance d'échange thermique entre deux nanoparticules de silice hors contact et en contact



### DYNAMIQUE MOLECULAIRE

- Simuler les nanoparticules (NPs) distantes de  $d <$  quelques nanomètres
- Simuler le contact entre deux NPs
- Calculer le flux échangé entre les NPs
- Caractériser l'évolution des échanges en fonction de la distance de séparation ou des sections de contact

- **Présentation de la Dynamique Moléculaire**
- **La silice massive**
- **Les échanges hors contact**
- **Les échanges en contact**
- **Conclusion et perspectives**



$$\mathbf{f}_i = - \sum_{j \neq i} \frac{dU_{ij}}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \longrightarrow \sum_j \mathbf{f}_{ij} = m_i \mathbf{a}_i$$

$\mathbf{f}_i$

Force exercée sur l'atome i

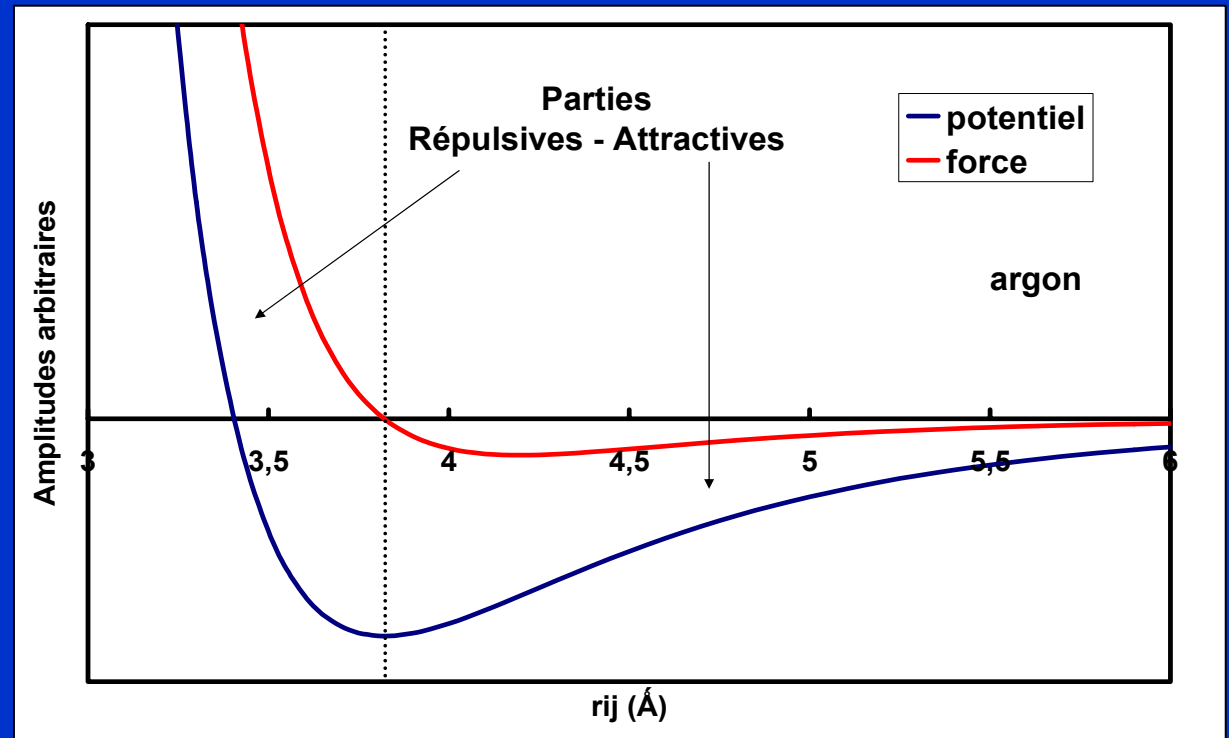
$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$

Vecteurs positions

$\mathbf{a}_i$

Accélération et masse de l'atome i

Potentiel  
d'interaction  
 $U_{ij}$  Lennard  
Jones



# PRESENTATION DE LA DM

Variables microscopiques  $\longrightarrow$  Variables macroscopiques thermiques

$$\{ \mathbf{a}_i, \mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i(t) \quad i = 1, N_a$$

(Accélération, vitesse, position de l'atome i)

Densité surfacique de flux

$$\mathbf{J}(t)V = \sum_i^{N_a} e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{N_a} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}) \mathbf{v}_i$$

Energie convectée

Travail des forces d'interaction

Température

$$T = \frac{\sum_i^{N_a} m_i \mathbf{v}_i^2}{3N_a k_B}$$

$\mathbf{J}, V$  Densité surfacique du flux de chaleur, volume de simulation

$e_i$  Energie particulaire

$T$  Température

$$U(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

**Potentiel de Coulomb**

Généralement décomposé en **sommes d'Ewald**

**Potentiel de Buckingham**

Forces attractives (terme en  $r^{-6}$ ) + forces répulsives (exponentielle négative)

$$q_i, q_j$$

Charges partielles

$$A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}$$

Paramètres propres à la Silice

$$e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Carré de la constante de Coulomb

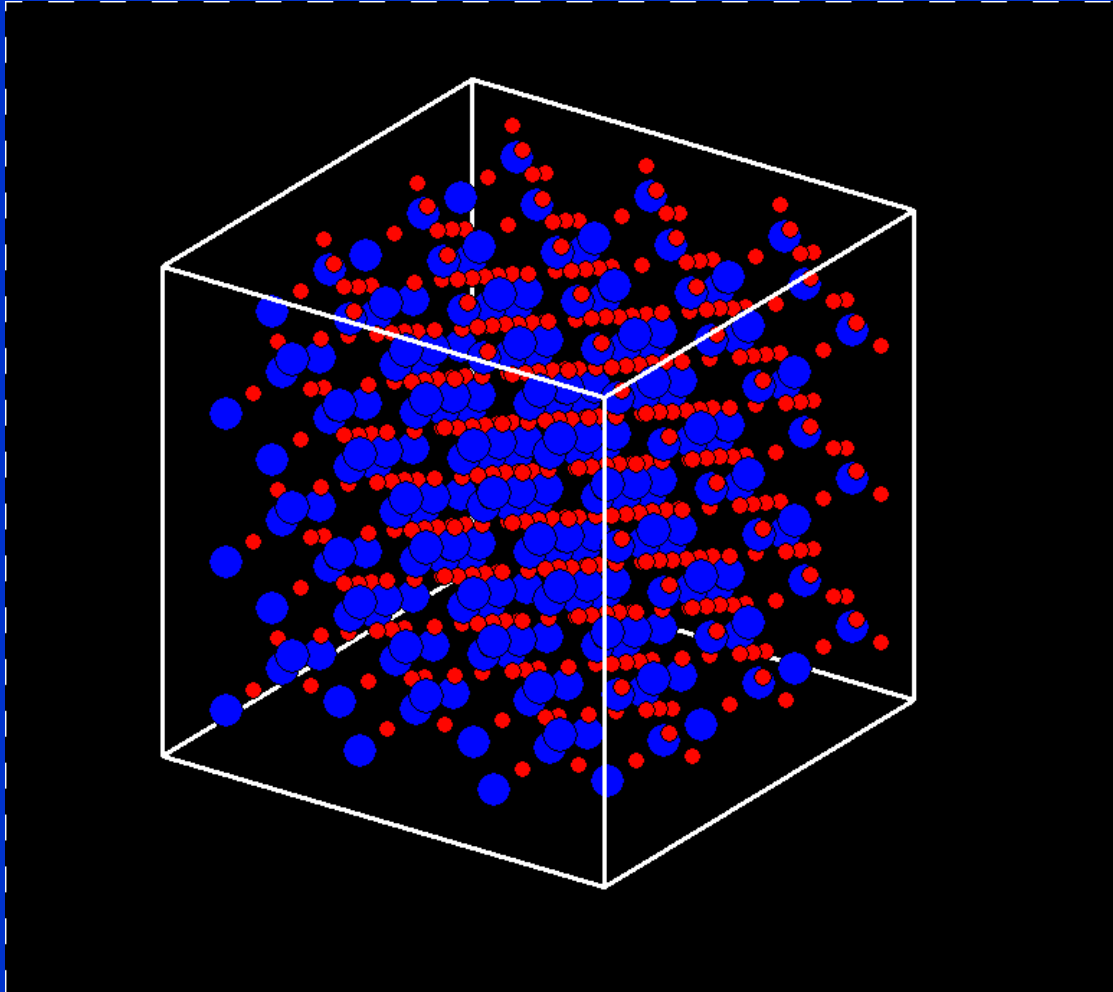
$$q_e$$

Charge de l'électron (C)

$$\epsilon_0$$

Permittivité du vide ( $\text{Fm}^{-1}$ )

- Propriétés mécaniques proches de celles de la silice amorphe
- Transfert thermique lié à la rotation des unités  $\text{SiO}_4$





Deux voies parallèles :

- L'Electrostatique fluctuotionnelle 
  - Validation
  - Révélation du contenu physique
- L'approche mécanique : DM

Conditions d'application

Flux - Force

Puissance

$$I(\omega) = G(\omega)U(\omega)$$

$$Q = 1/2 \operatorname{Re}(U \cdot I^*)$$

**THEOREME** (Fluctuations d'équilibre)

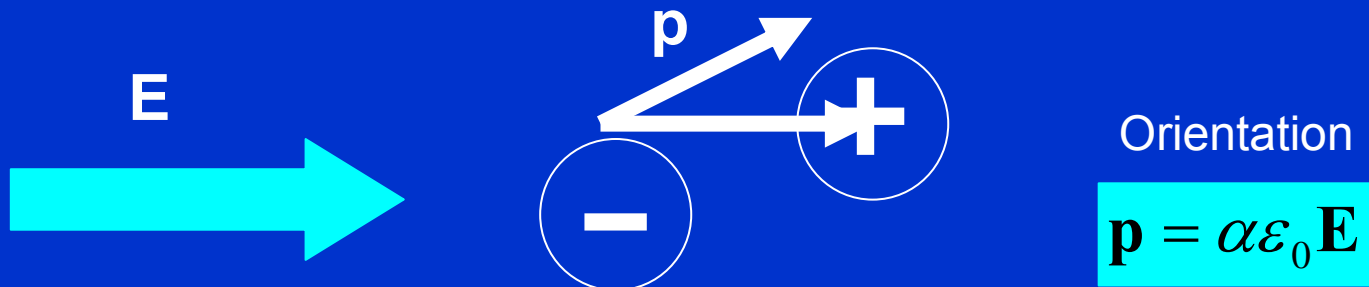
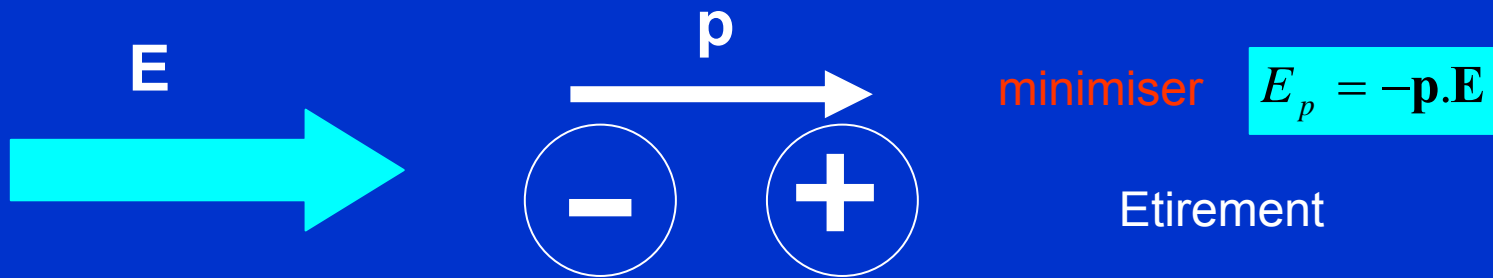
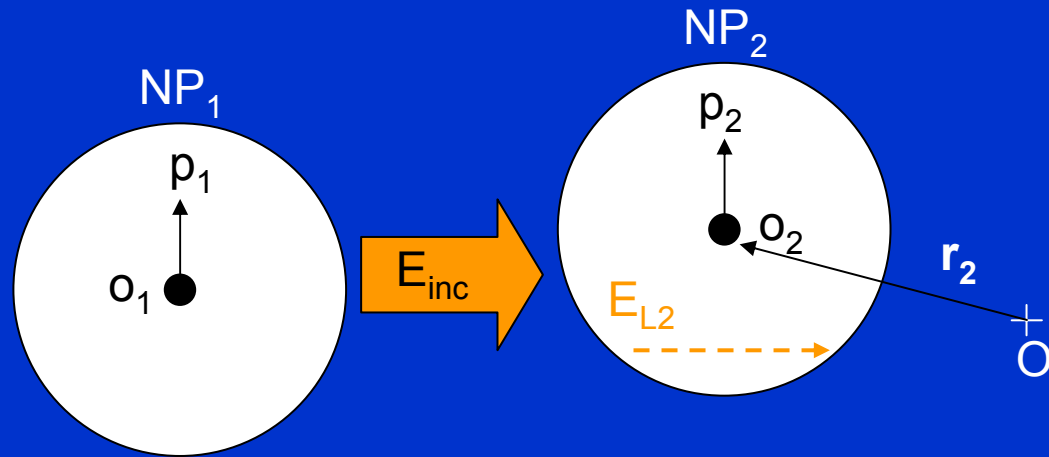
$$\int_0^{\infty} \langle I(0) \cdot I^*(t) \rangle e^{i\omega t} dt = \operatorname{Re}(G(\omega)) \Theta(\omega, T)$$

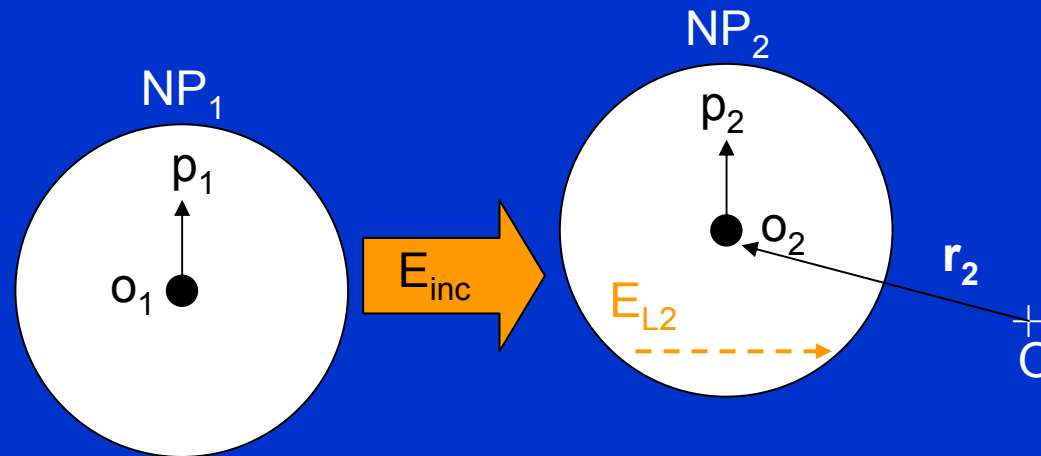
$$\Theta(\omega, T) = \frac{\eta\omega}{\frac{\eta\omega}{e^{k_B T}} - 1}$$



$$\operatorname{Re}(G(\omega)) = \frac{\int_0^{\infty} \langle I(0) \cdot I^*(t) \rangle e^{i\omega t} dt}{\Theta(\omega, T)}$$

# LES ECHANGES HORS CONTACT : LE DEDRAMENTIONNE BAUCONNAISORMELOE





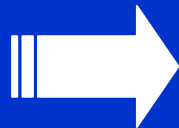
Flux émis par  $NP_1$  et dissipé dans  $NP_2$

$$Q_{1 \rightarrow 2}(\omega) = \frac{1}{2} \text{Re} \int_{NP_2} \mathbf{J}_2(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_{L2}^*(\mathbf{r}', \omega) d^3 \mathbf{r}'$$

1 NP = 1 Dipôle soumis à  $E_L$

$$\mathbf{p}_2 = \epsilon_0 \alpha_2 \mathbf{E}_{inc}$$

$$\alpha_2 = 4\pi a_2^3 \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2}$$

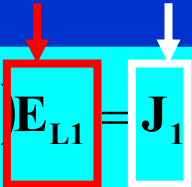


$$Q_{1 \rightarrow 2}(\omega) = \frac{\omega \epsilon_0}{2} \alpha_2'' |\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}_2, \omega)|^2$$

$$|\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}_2, \omega)|^2 = \langle p_{1\alpha}(\omega) p_{1\beta}^*(\omega) \rangle \mu_0^2 \omega^4 \sum_{n,m} \left| \overline{\overline{\mathbf{G}}}_{n,m}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \omega) \right|^2$$

$$\int_{V_1} \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{E}_{L1} d^3\mathbf{r} = -i\omega \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_{\text{ext}} \quad \text{Flux dissipé dans NP}_1$$

Force Flux

$$\frac{-i\omega(\varepsilon_1 + 2)}{3V_1} \mathbf{p}_1 = \frac{-i\omega(\varepsilon_1 + 2)}{3V_1} \varepsilon_0 \chi_1(\omega) \mathbf{E}_{L1} = \mathbf{J}_1$$


Application du théorème

$$Q_{1 \rightarrow 2}(\omega) = \frac{\mu_0^2 \varepsilon_0 \omega^4}{2\pi^2} \alpha_2'' \left( \frac{4\pi}{\omega} \varepsilon_0 \alpha_1'' \Theta(\omega, T_1) \delta_{\alpha\beta} \right) \sum_{n,m} \left| \overline{\overline{\mathbf{G}}}_{n,m}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \omega) \right|^2$$

$$\sum_{n,m} \left| \overline{\overline{\mathbf{G}}}_{n,m}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \omega) \right|^2 \approx \frac{3}{8\pi^2 \left( \frac{\omega}{c} \right)^4 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^6}$$

Flux échangé

$$Q_{1 \leftrightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} - Q_{2 \rightarrow 1}$$

$$G = \frac{3}{4\pi^3 d^6} \int_0^\infty \alpha_1''(\omega) \alpha_2''(\omega) \frac{\partial \Theta(\omega, T)}{\partial T} d\omega$$

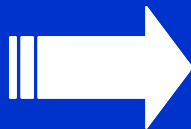
⊙ Energie d'un mode pour une pulsation  $\omega$  et une température  $T$  :

$d$  Distance entre les centres de masse

$\alpha_{1,2}$  Polarisabilité des nanoparticules :

$a_{1,2}$  Rayon des nanoparticules

$\epsilon_{1,2}$  Permittivité diélectrique des nanoparticules

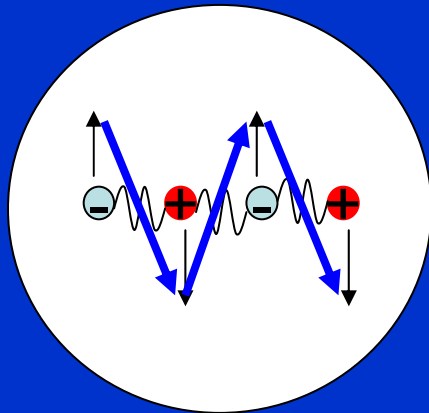


$$G \propto \alpha''^6$$

# LES ECHANGES HORS CONTACT : LA POLARISABILITE

$$G \propto \int_0^{\infty} \alpha''^2 d\omega :$$

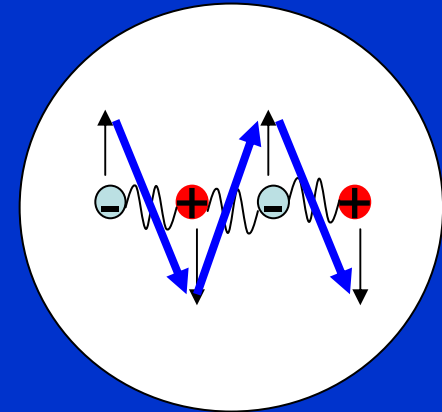
Couplage analogue aux phonons- polaritons



Dipôles oscillants

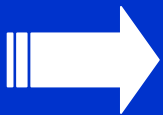
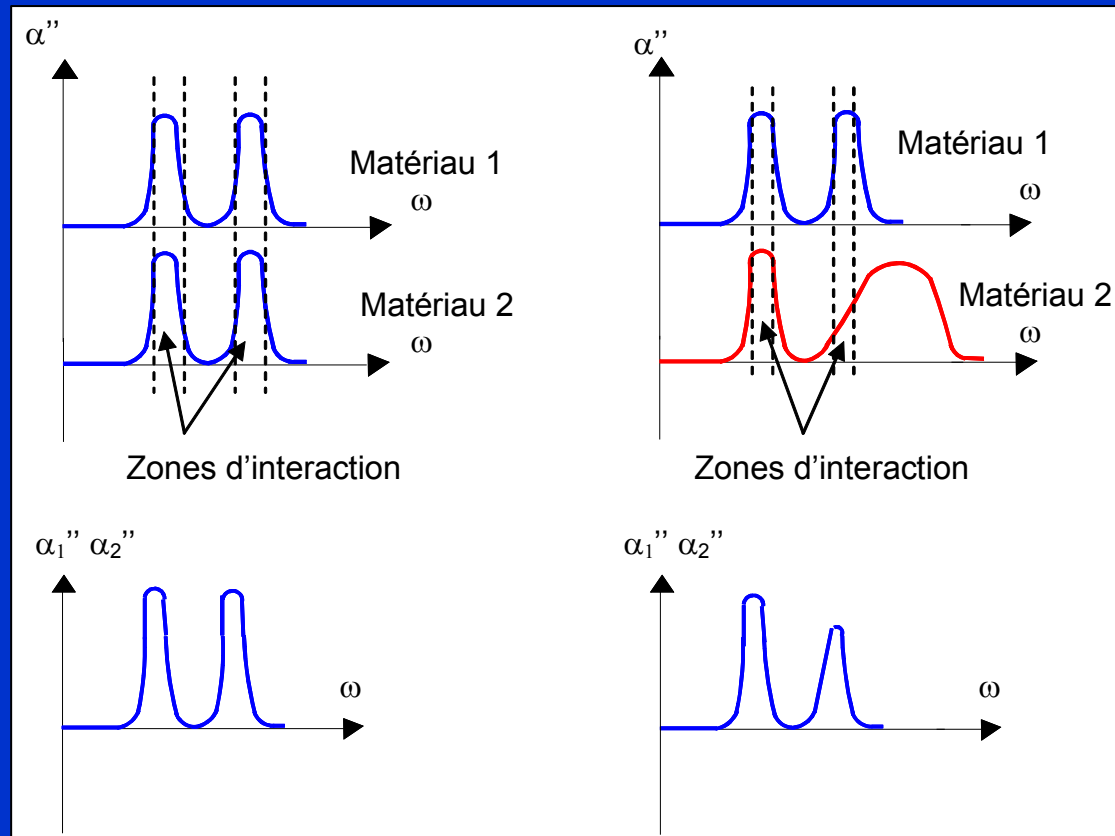


Champ électrique émis



Modification de la  
distribution de charge

# LES ECHANGES HORS CONTACT : LA POLARISABILITE



Efficacité maximum pour deux matériaux semblables

$$\alpha_{massif} = \alpha_{nanoparticules} ?$$

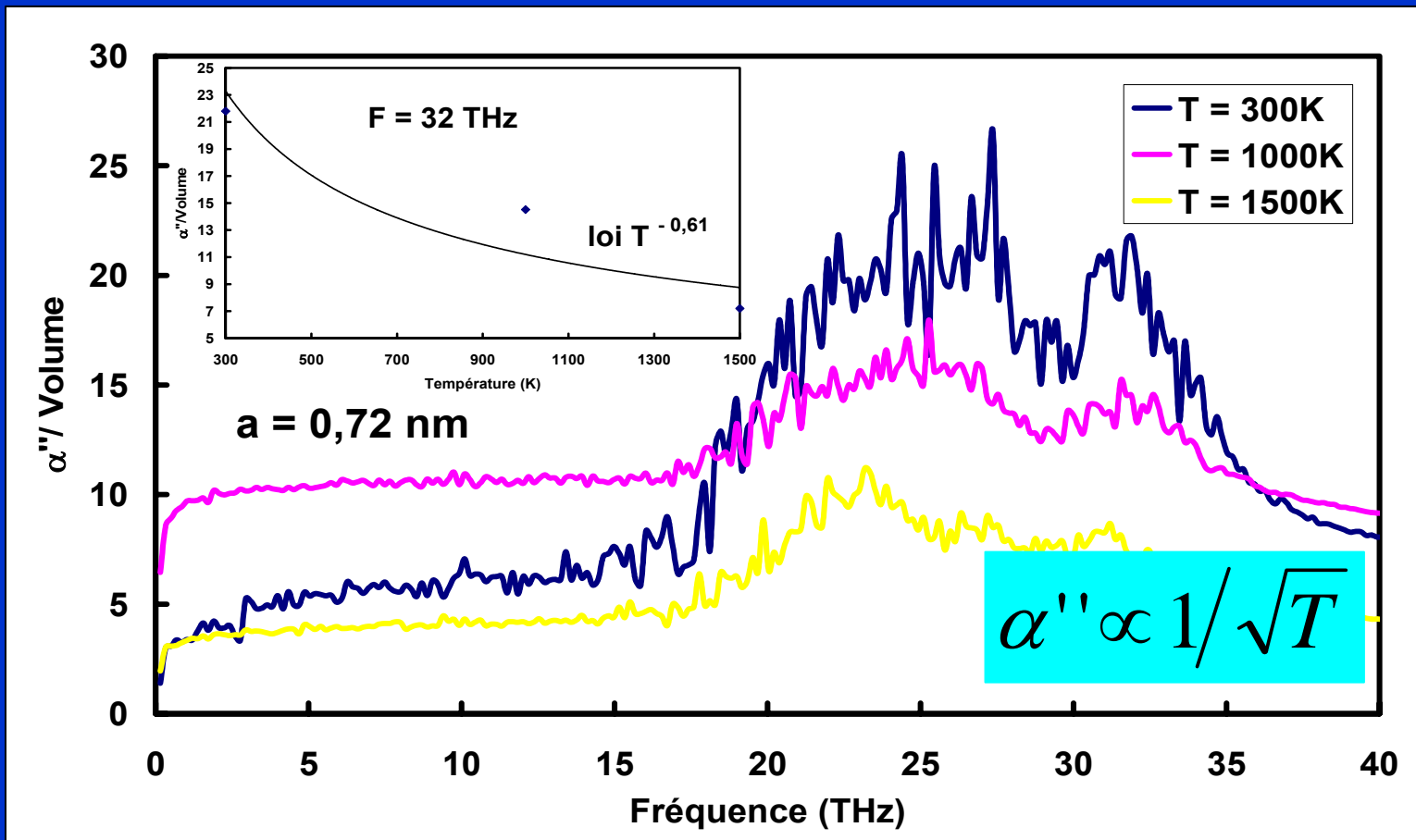


# LES ECHANGES HORS CONTACT : LA POLARISABILITE

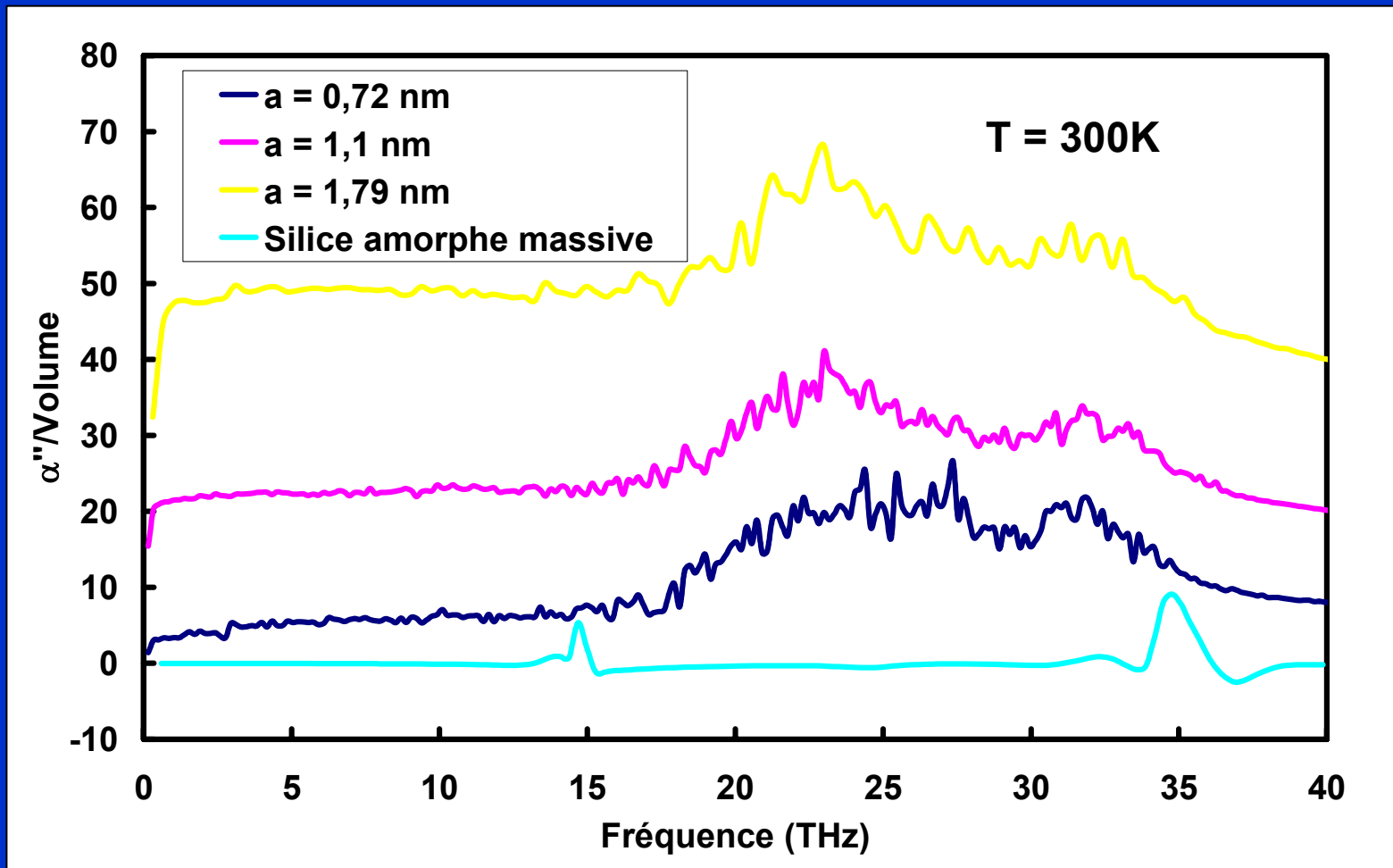
Simulation de la polarisabilité d'une NP par DM

$$\text{Im}(\langle p_\alpha(0) p_\beta^*(\omega) \rangle) = \frac{\epsilon_0}{\omega} \alpha''(\omega) k_B T_0 \delta_{\alpha\beta}$$

$$\mathbf{p} = \sum_{i \in NP} q_i \mathbf{e}_i$$



# LES ECHANGES HORS CONTACT : LA POLARISABILITE

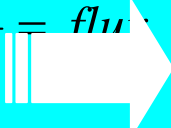


- Répartition étalée aux fréquences optiques → Absence de modes collectifs
- Effet de la polarisabilité  $\alpha''$  sur la conductance G
- Polarisabilités simulées plus importantes → Rotation des molécules amplifiée en surface

## Flux échangé

$$Q_{1\leftrightarrow 2} = \sum_{\substack{i \in NP1 \\ j \in NP2}} \mathbf{f}_{ji} \cdot \mathbf{v}_j - \sum_{\substack{i \in NP1 \\ j \in NP2}} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i$$

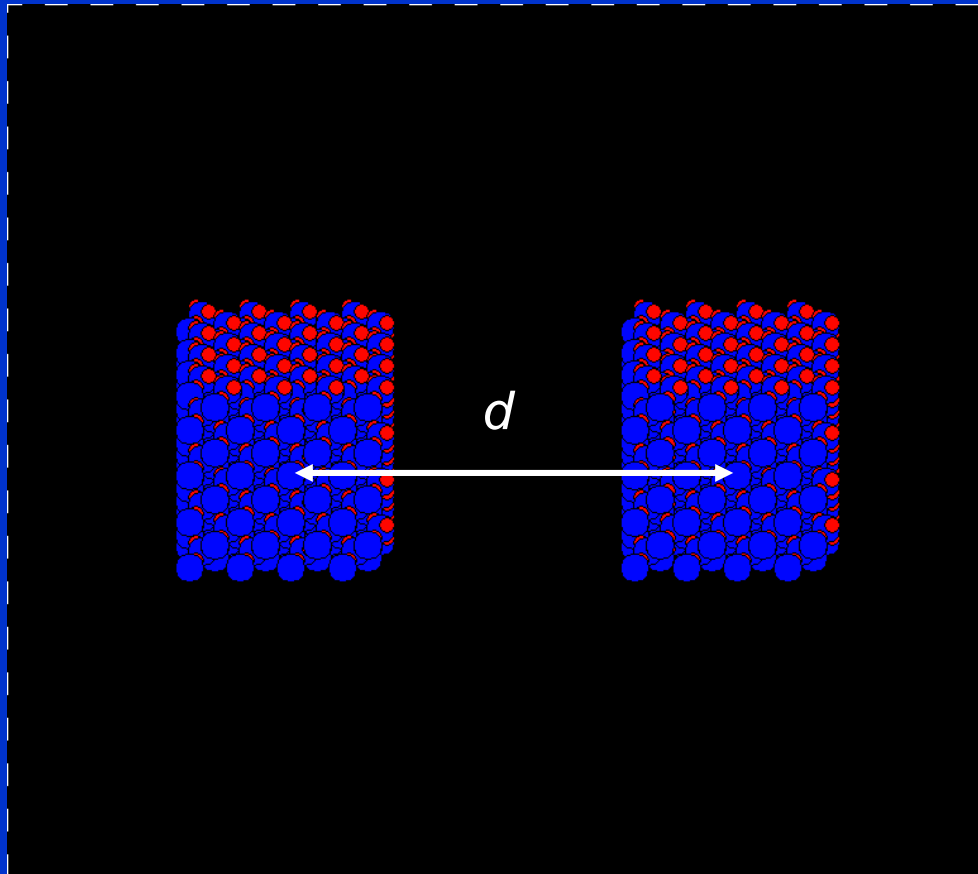
Application du **théorème fluctuation-dissipation** aux fluctuations de **flux échangés** entre nanoparticules.  
 Calcul de la conductance thermique

$$\frac{Q_{1\leftrightarrow 2}}{T} = \text{flux}$$


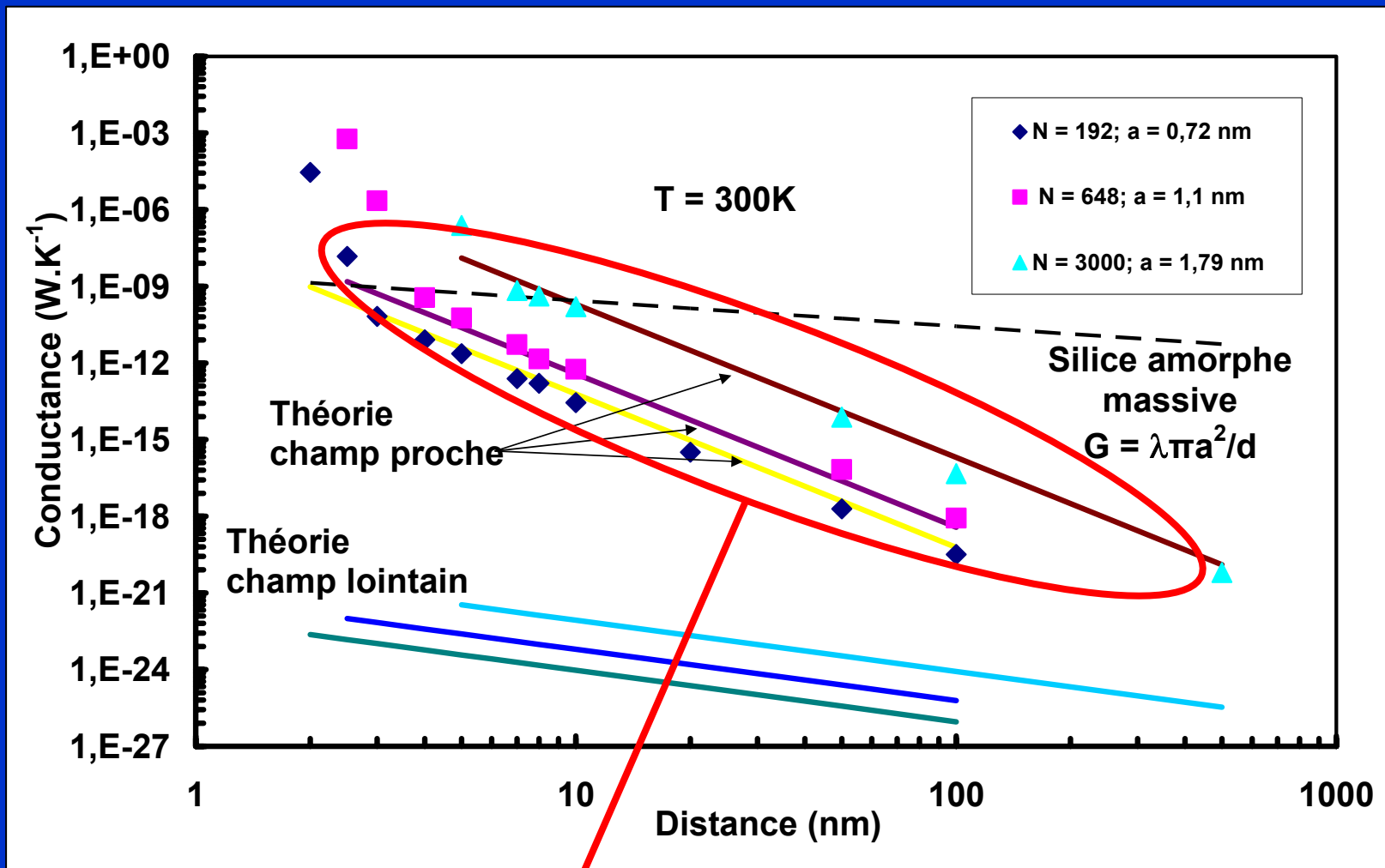
$$\Delta T = \text{force}$$

$$G_{1\leftrightarrow 2}^{th} = \frac{\int_0^{\infty} \langle Q_{1\leftrightarrow 2}(0) \cdot Q_{1\leftrightarrow 2}(t) \rangle dt}{k_B T_0^2} \text{dissipé} = Q_{1\leftrightarrow 2} \frac{\Delta T}{T}$$

- Aucune condition limite appliquée
- Génération de deux cristaux de  $\beta$ - cristobalite distants de  $d$
- Action des forces de van der Waals
- Application d'un critère de 10% sur la distance initiale

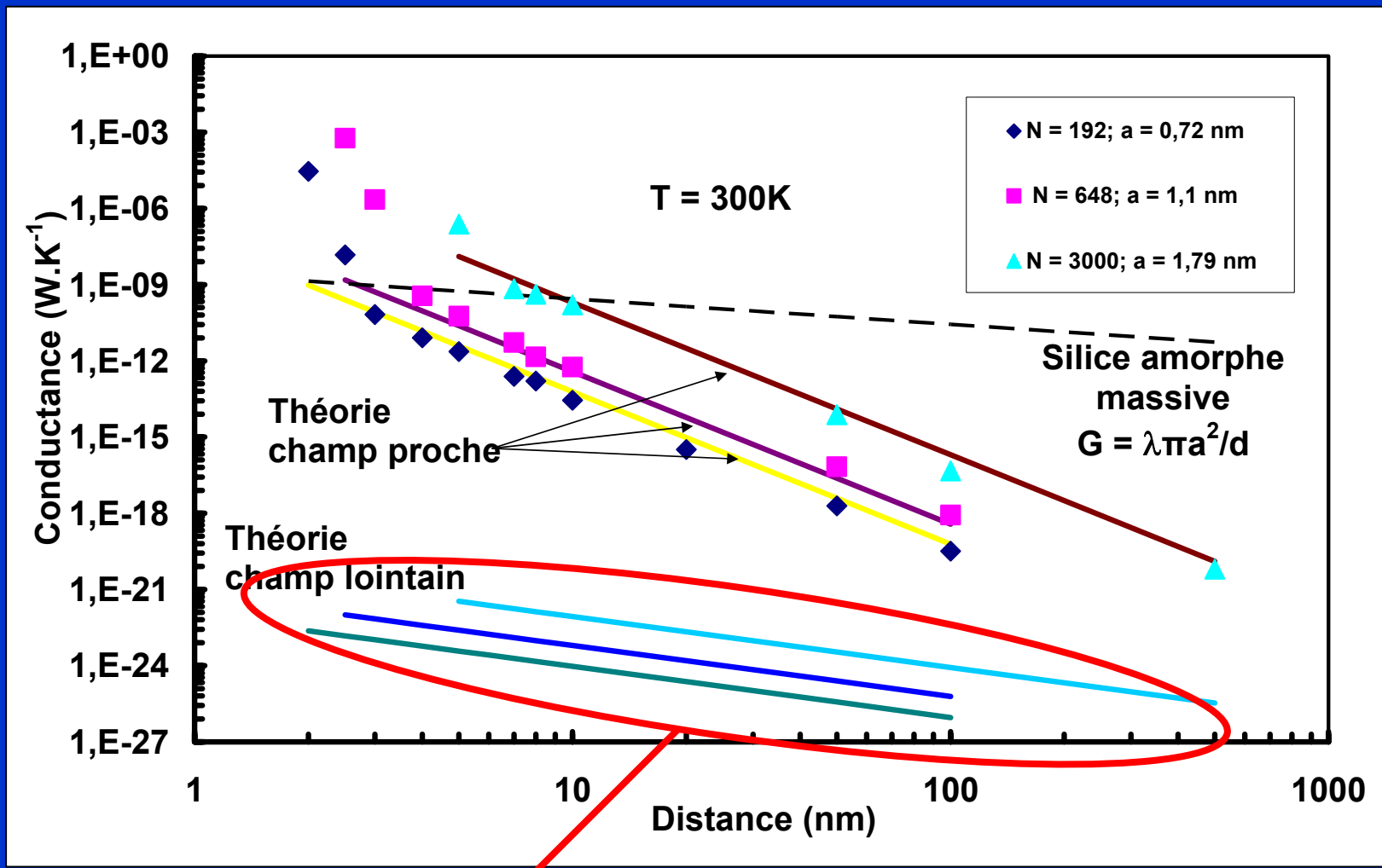


# LES ÉCHANGES HORSSCONTACT: RESULTATS DE L'ANALYSE



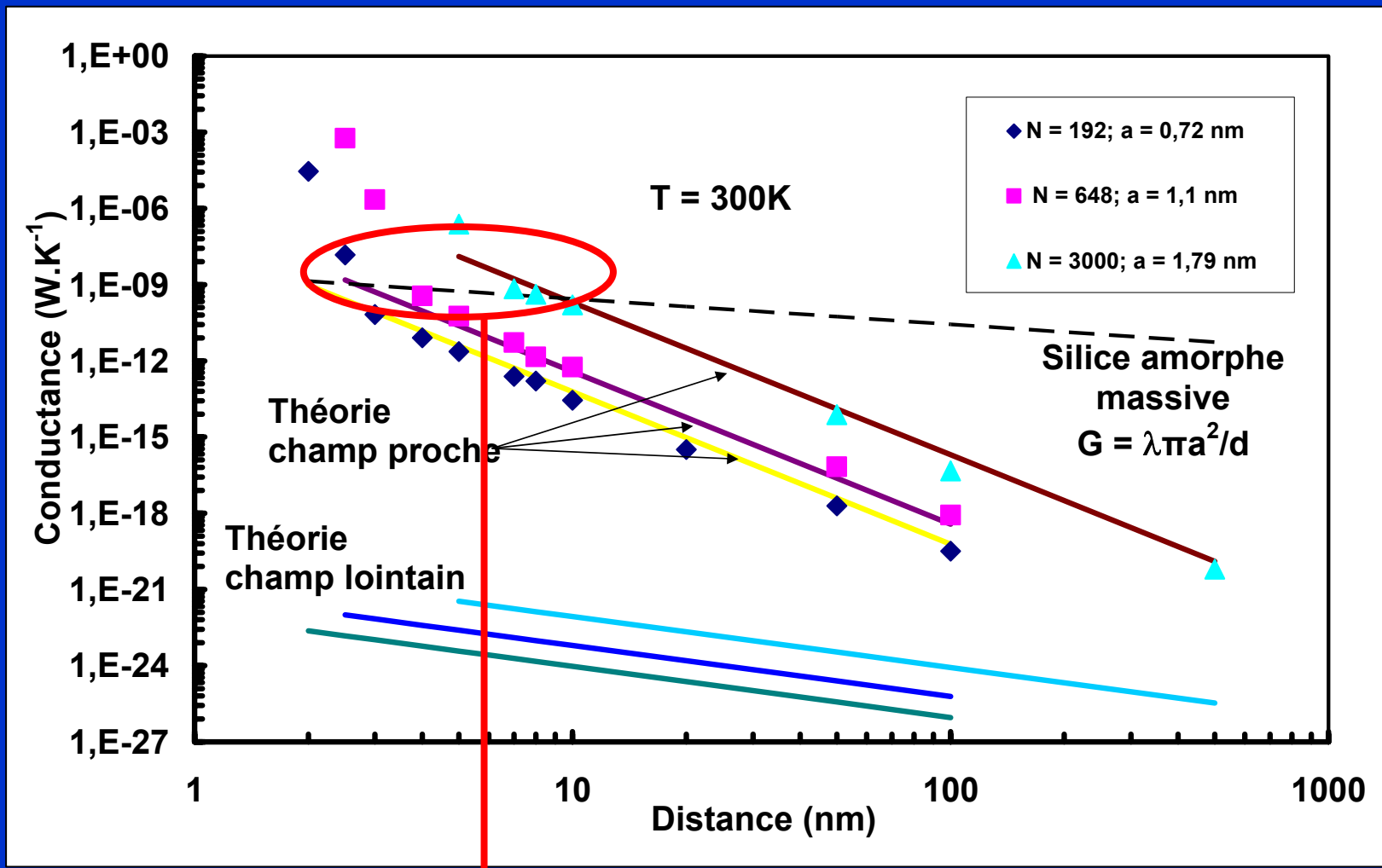
Bonne concordance entre les deux approches  $d > 4a$   
 Validation des calculs de polarisabilité  
 Loi en  $d^{-6}$

# LES ECHANGES HORS CONTACT : RESULTATS ET ANALYSE



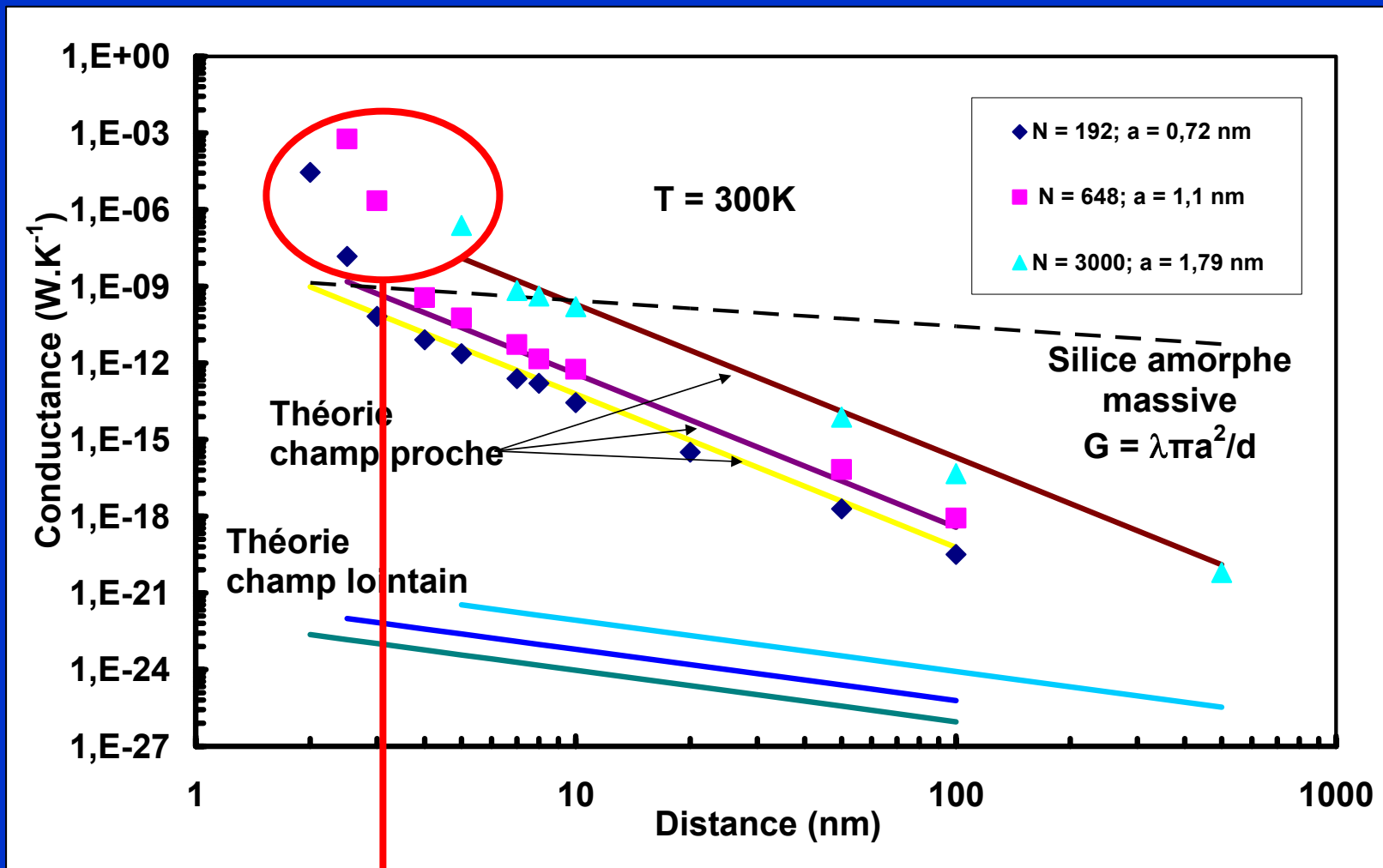
● Champ lointain faible aux petites distances

# LES ECHANGES HORS CONTACT : RESULTATS ET ANALYSE



●  $G_{\text{Hors contact}} = G_{\text{massif}}$

# LES ECHANGES HORS CONTACT : RESULTATS ET ANALYSE



● Déviation par rapport à la loi  $d^{-6}$



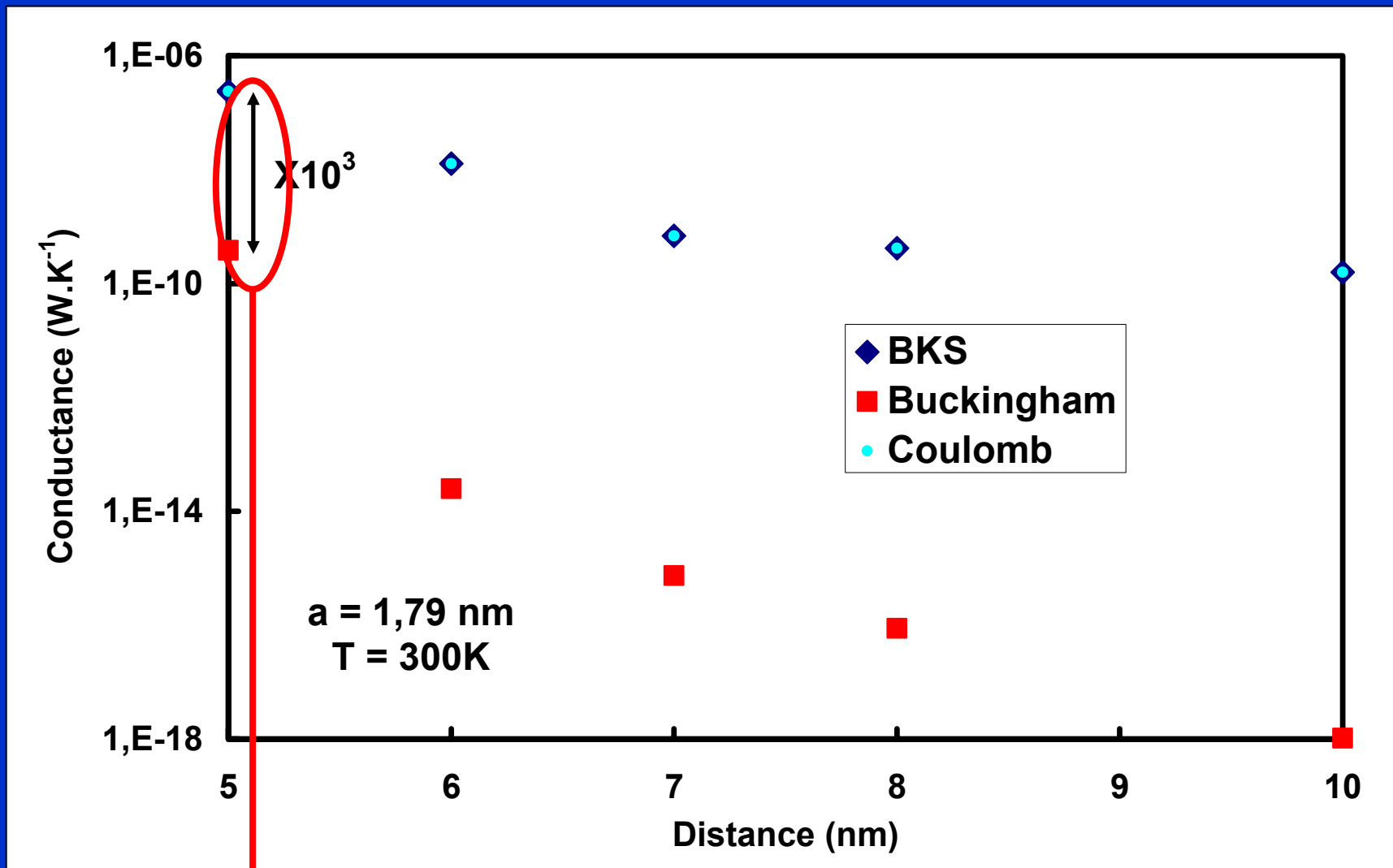
## Divergence entre les deux approches aux petites distances



**CAS 1** : Influence considérable des interactions du potentiel de Buckingham ?

**CAS 2** : Hypothèse de l'approximation dipolaire non valide ?

# LES ECHANGES HORS CONTACT : RESULTATS ET ANALYSE



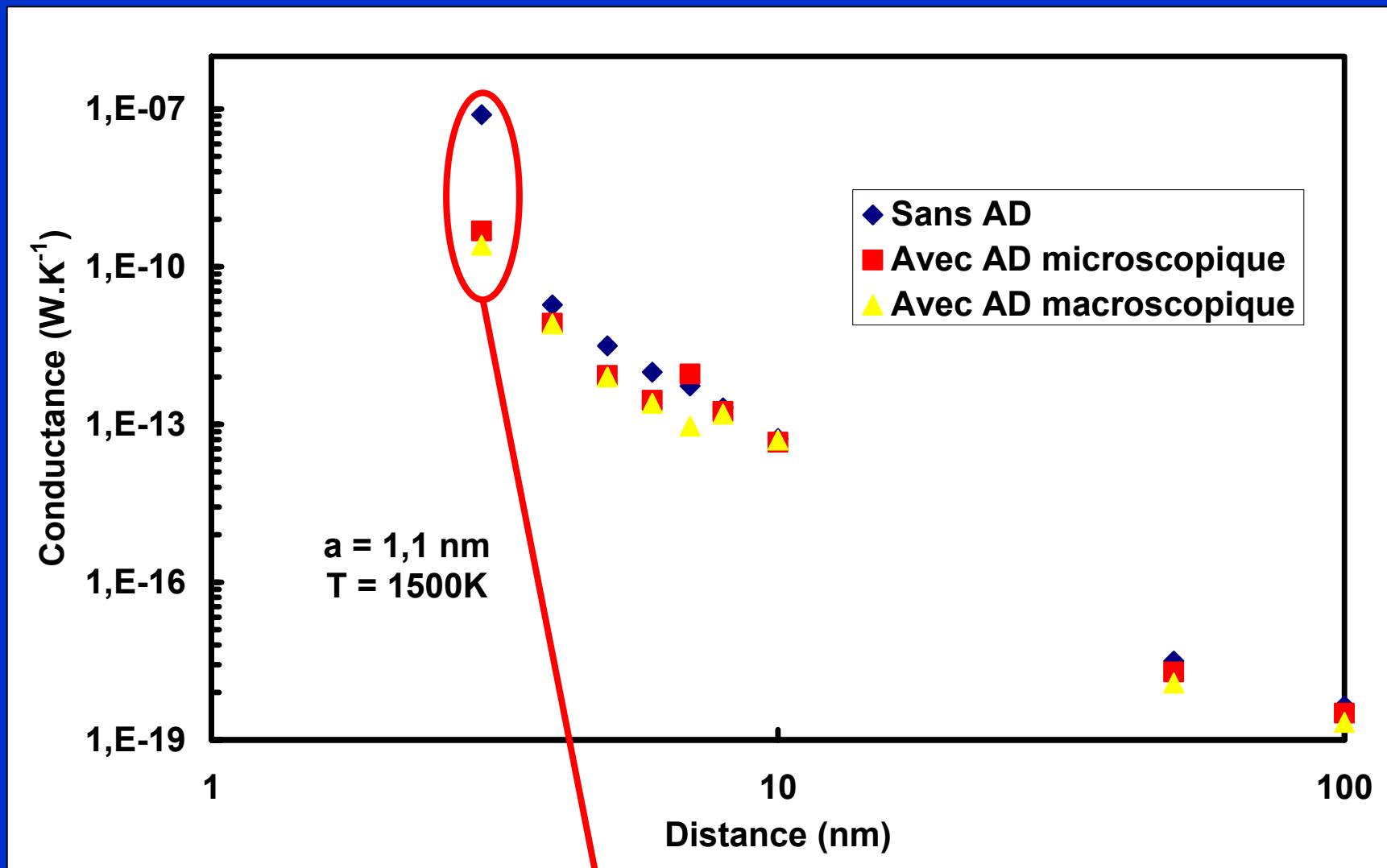
● Interactions de Buckingham négligeables

Trois méthodes pour calculer le flux en DM :

- Approche électromagnétique par les courants de déplacement (ED)

$$Q_{1 \leftrightarrow 2} = \sum_{\substack{i \in NP1 \\ j \in NP2}} (q_j e \mathbf{v}_j) \left( Q_{1 \leftrightarrow 2} = \sum_{\substack{i \in NP1 \\ j \in NP2}} \mathbf{f}_{ji} \cdot \mathbf{v}_j - \sum_{\substack{i \in NP1 \\ j \in NP2}} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i \right) \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{p}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^3} \right)$$

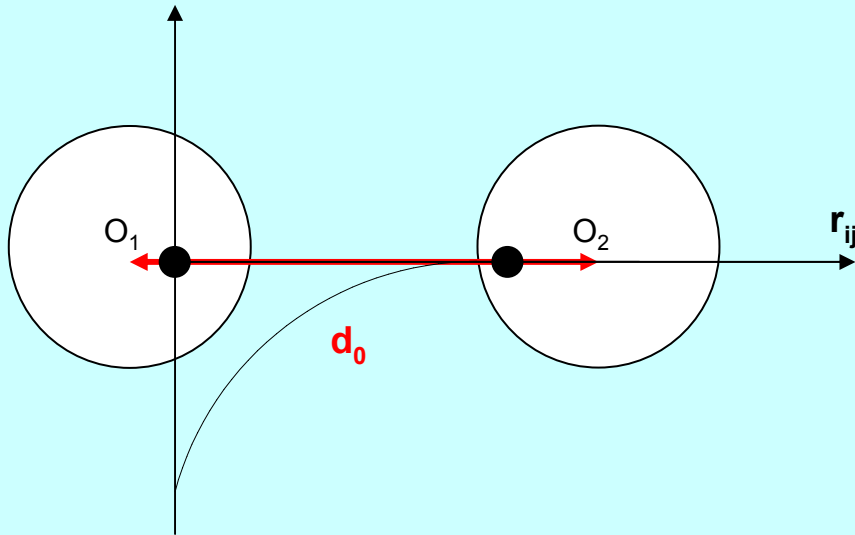
# LES ECHANGES HORS CONTACT : RESULTATS ET ANALYSE



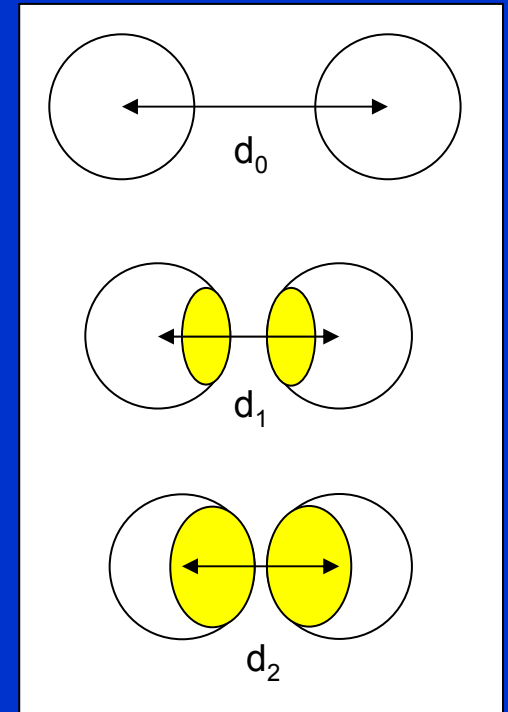
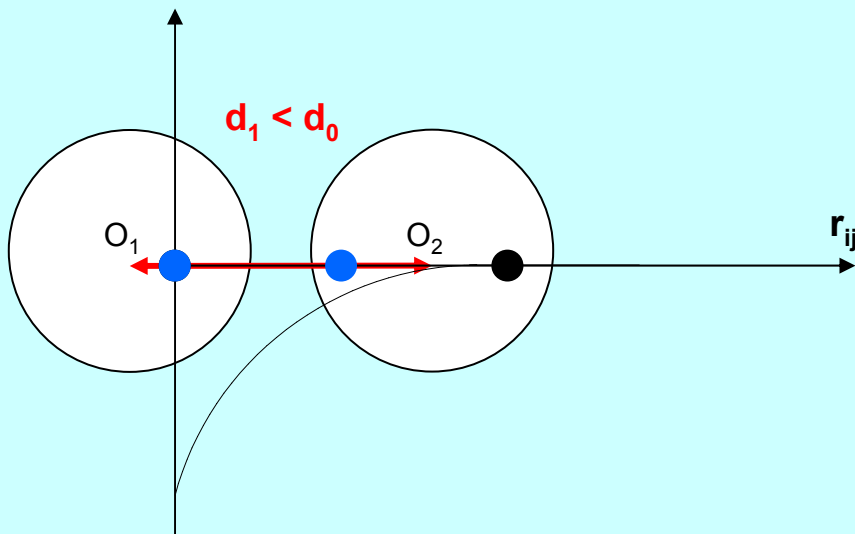
- Hypothèse de l'approximation dipolaire non valide aux petites distances de séparation

# LES ECHANGES HORS CONTACT : RESULTATS ET ANALYSE

Forces coulombiennes




Forces coulombiennes



$$d_2 < d_1 < d_0$$

➤ **Comparaison des deux approches :**

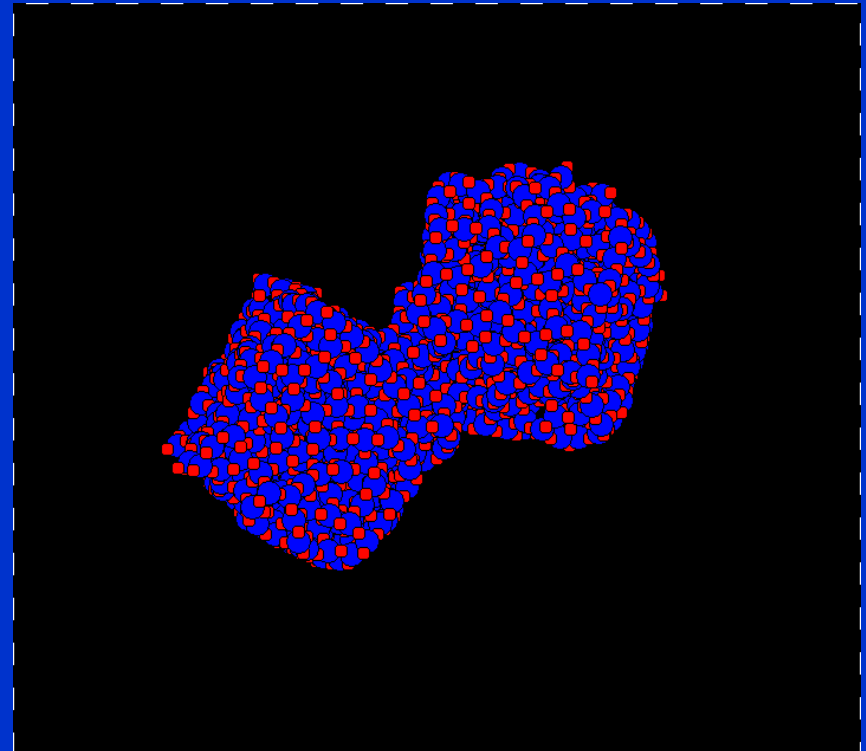
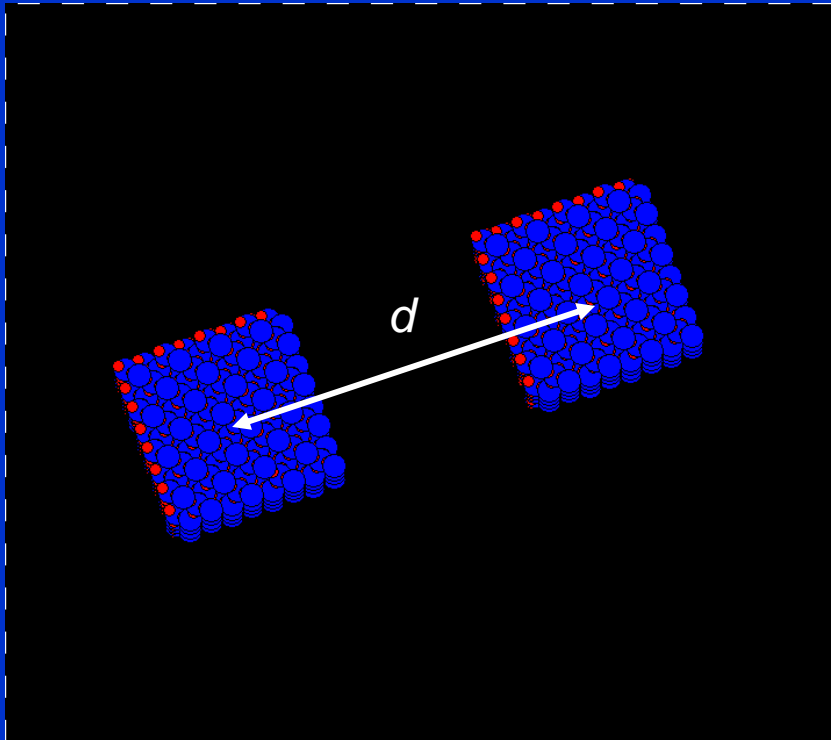
$Si\ d > 4a$   Bonne concordance entre les deux approches  
 $G \propto d^{-6}$

➤ **Interactions de Buckingham négligeables**

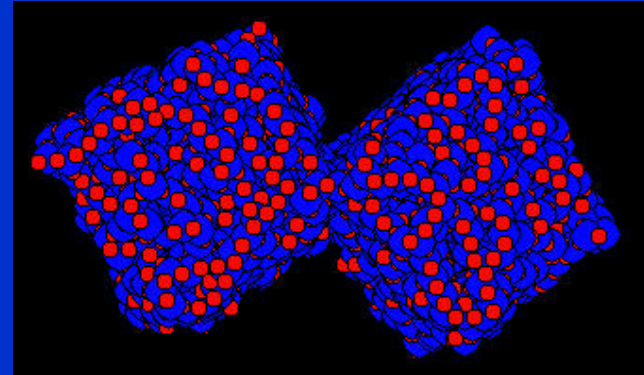
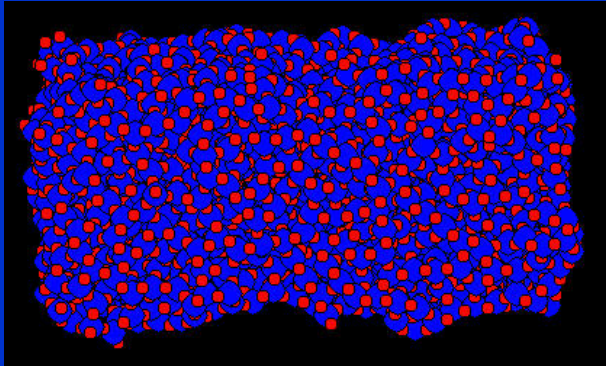
➤ **Hypothèse de l'approximation dipolaire non valide**

# LES ECHANGES EN FONCTION DES RESULTATS DE L'ANALYSE

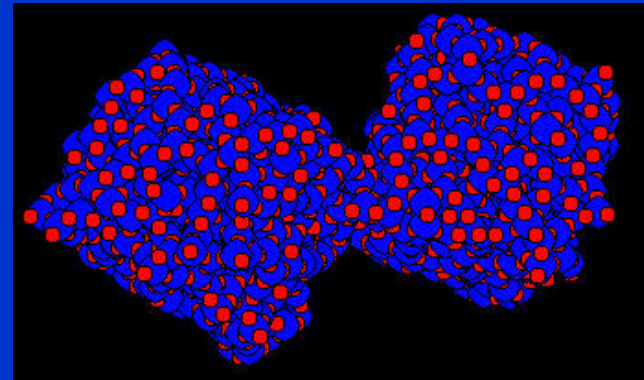
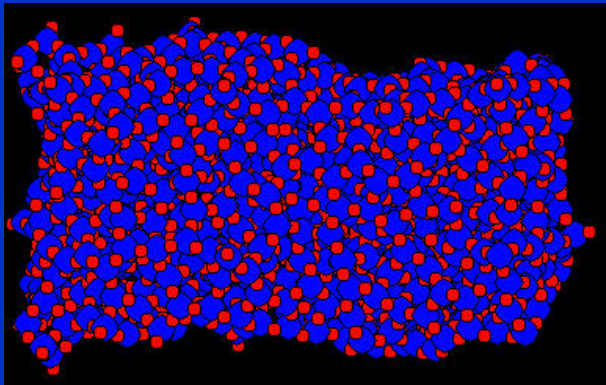
- Aucune condition limite appliquée
- Génération de deux cristaux de  $\beta$ - cristobalite distants de  $d$
- Action des forces de van der Waals
- Reprise des positions des atomes



## Difficulté à déterminer une surface de contact



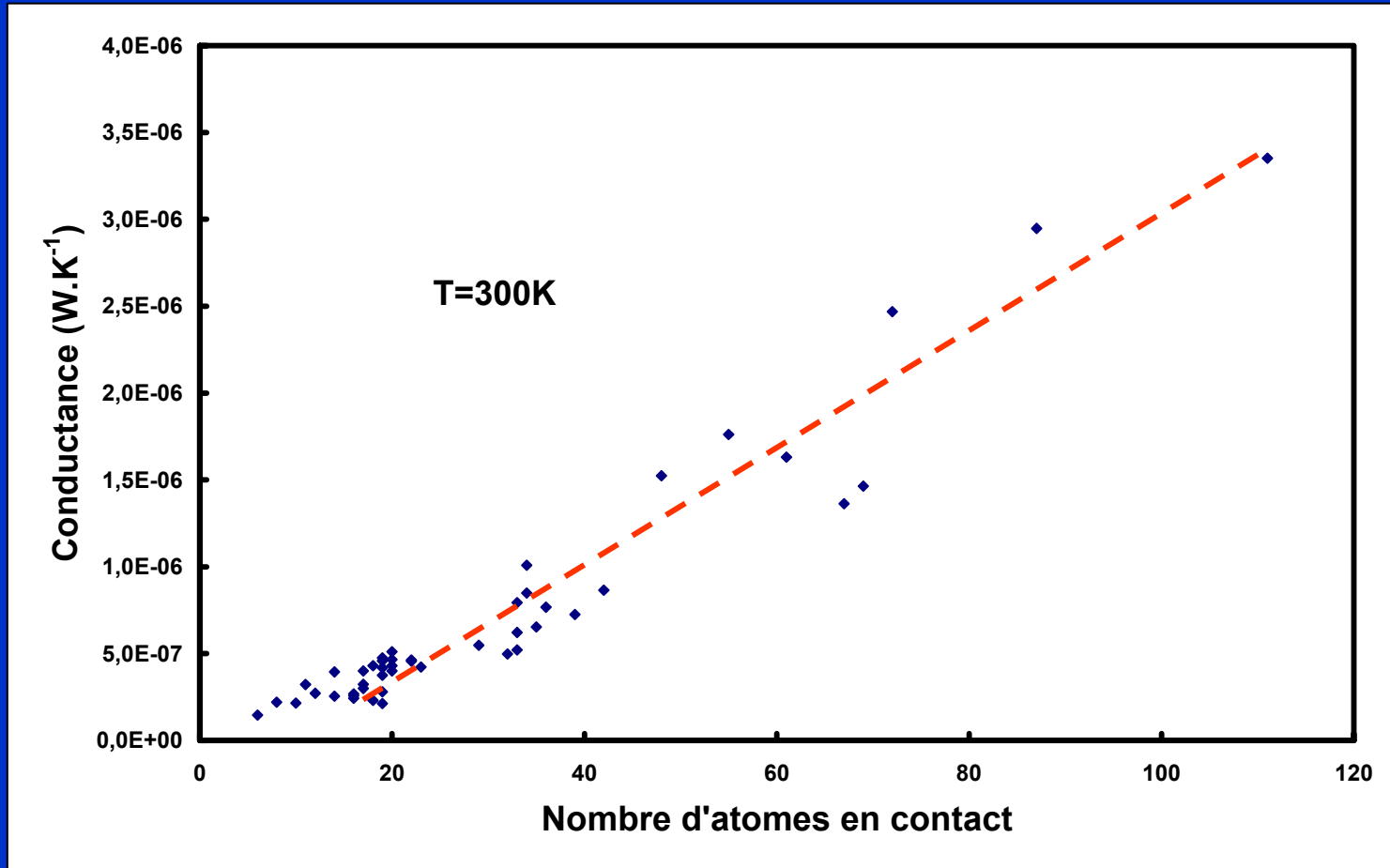
Cas 1 : Deux nanoparticules de 3000 atomes chacune



Cas 2 : Deux nanoparticules de 1536 atomes chacune

Sensibilité de la conductance au nombre d'atomes en contact, critère  $r_{ij} < 2 \text{ \AA}$



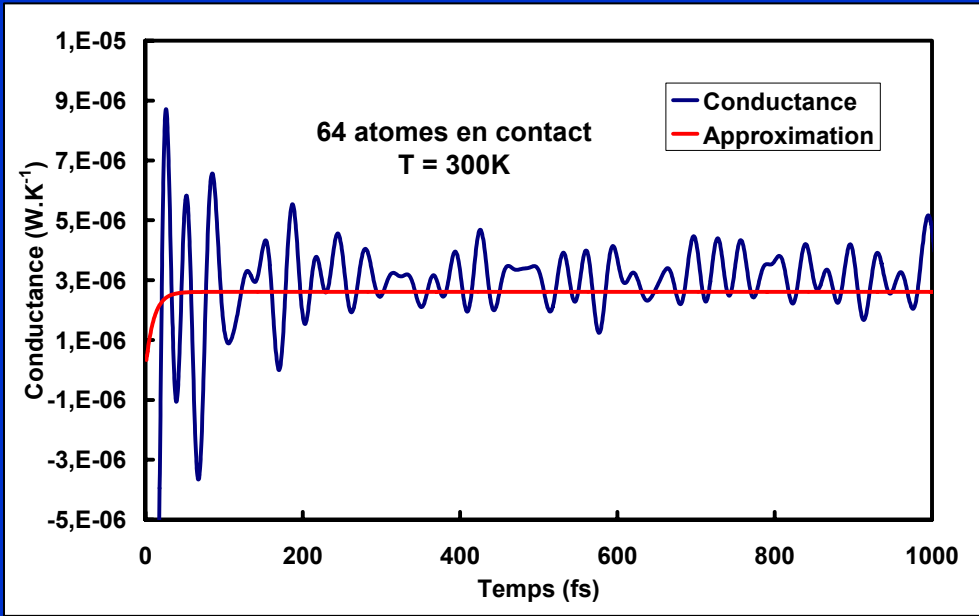


## Evolution linéaire de la conductance

● hypothèse :  $\sigma_c \propto r_c \Rightarrow$  Zone de contact domine

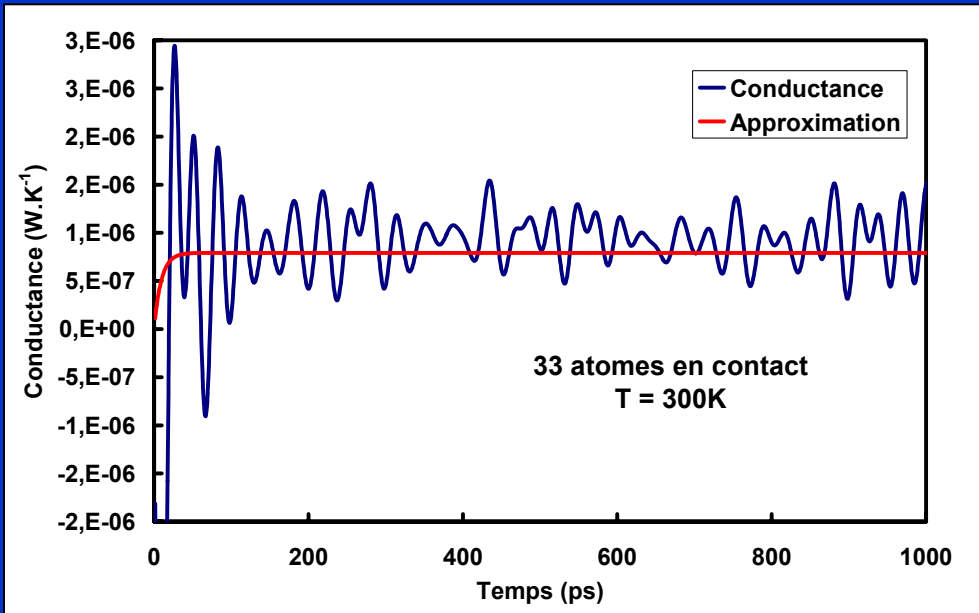
➔ Analogue au Nanofil (VOLZ)  $LPM = 2r_c$

# LES ECHANGES EN CONTACT ET DE LTBRE PAR COURANT MOYENNE



$$\tau = 10 \text{ fs}$$

$$G = G_0 \tau [1 - \exp(-t/\tau)]$$

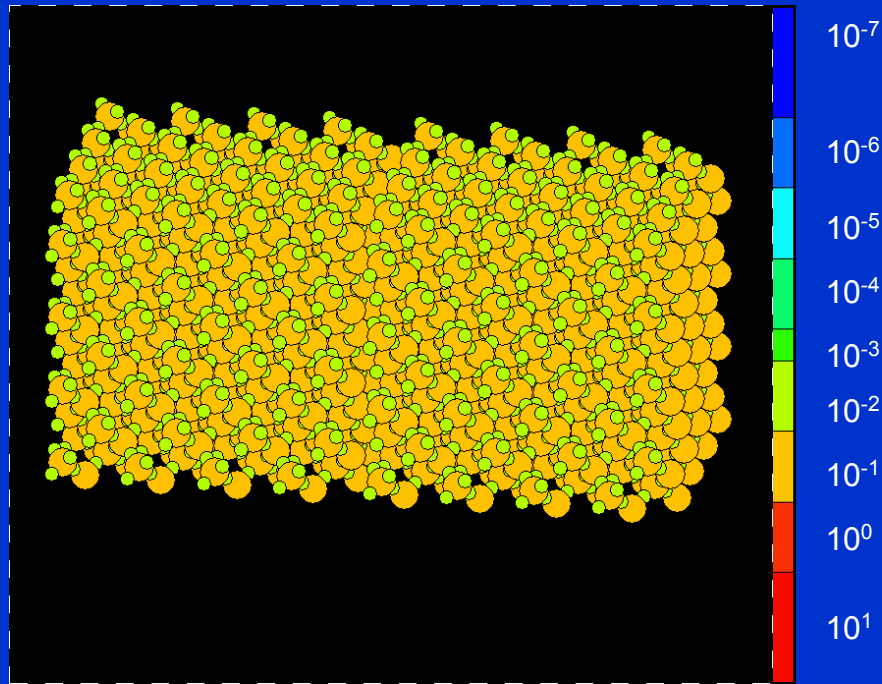


$$\tau = 8,2 \text{ fs}$$

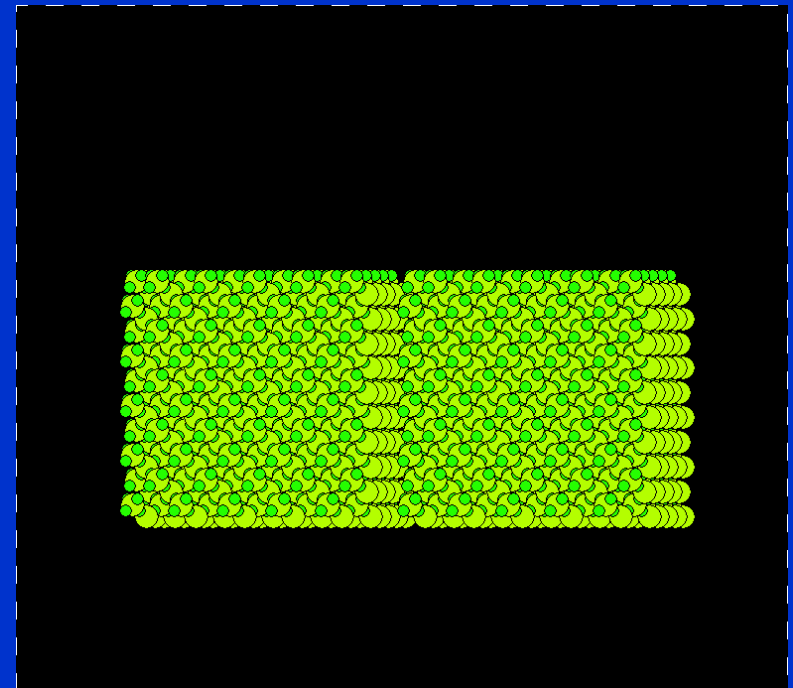


INDEPENDANCE DU LPM A  $n_c$  !

Intensité des puissances exercées ( $\times 1,6 \cdot 10^{-5}$  W)



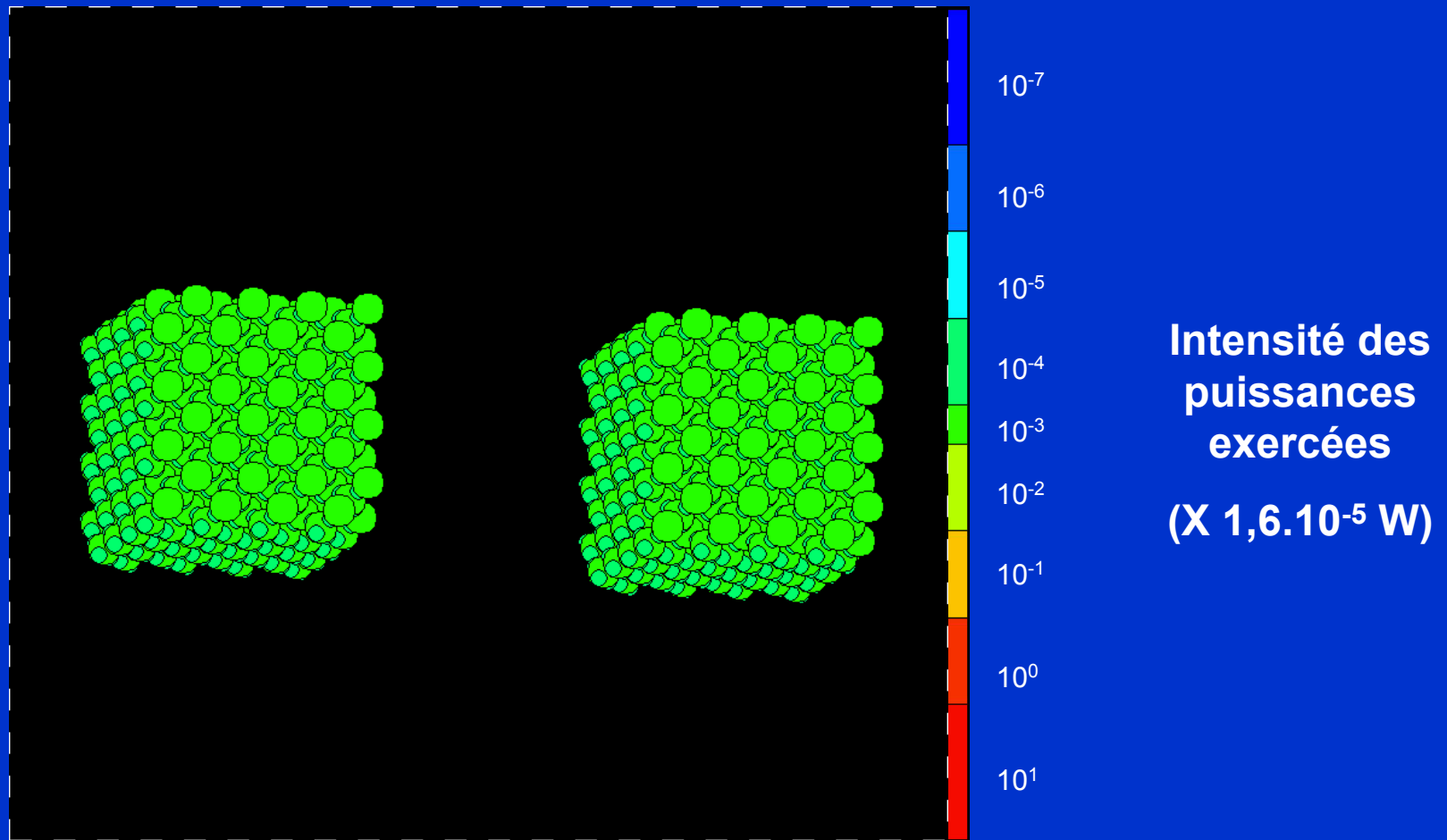
Nanoparticules de 1536 atomes chacune



Nanoparticules de 3000 atomes chacune

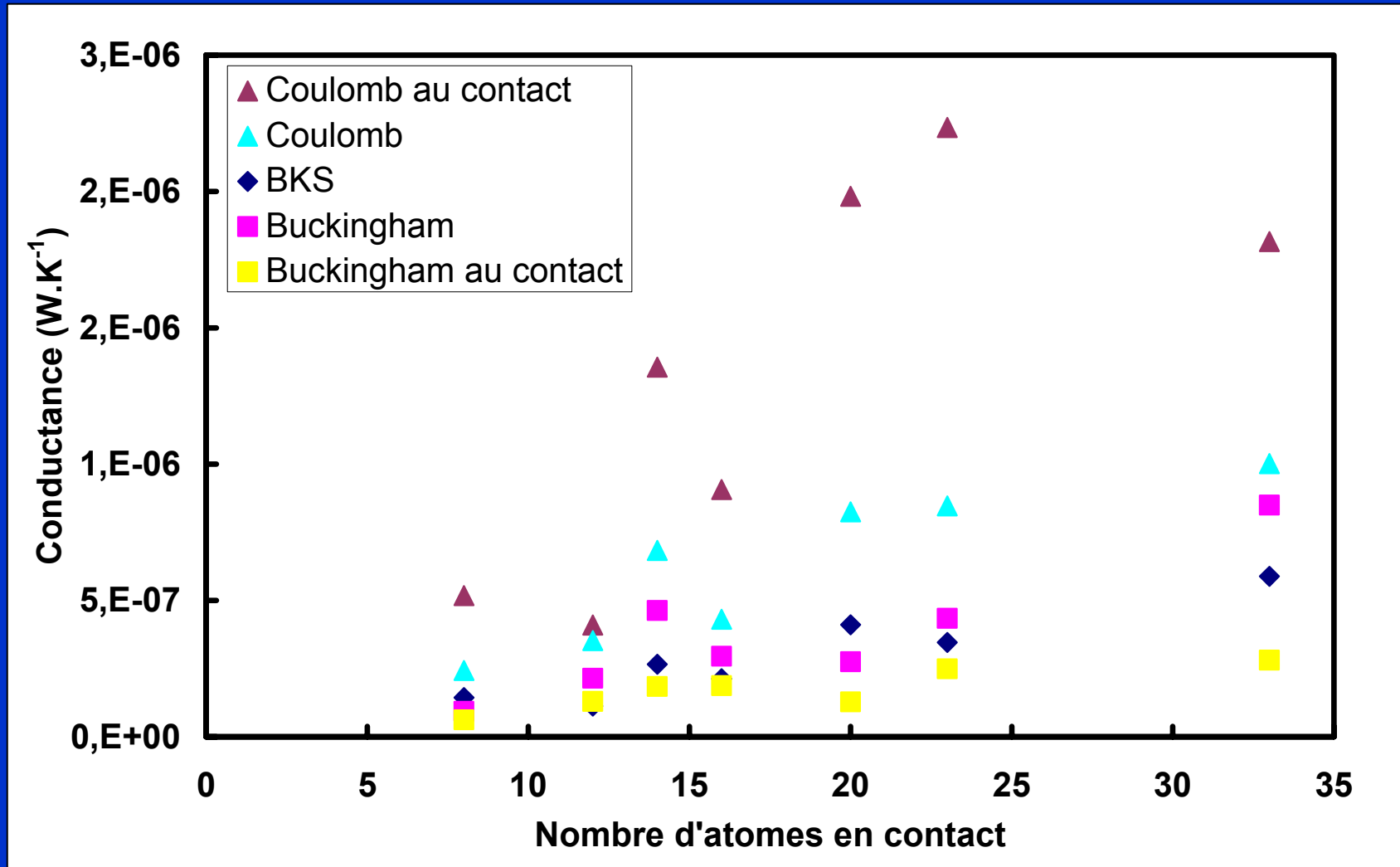
LES ZONES DE CONTACT DOMINENT LES ECHANGES

# LES ECHANGES EN CONTACT : INFLUENCE DE LA ZONE DE CONTACT



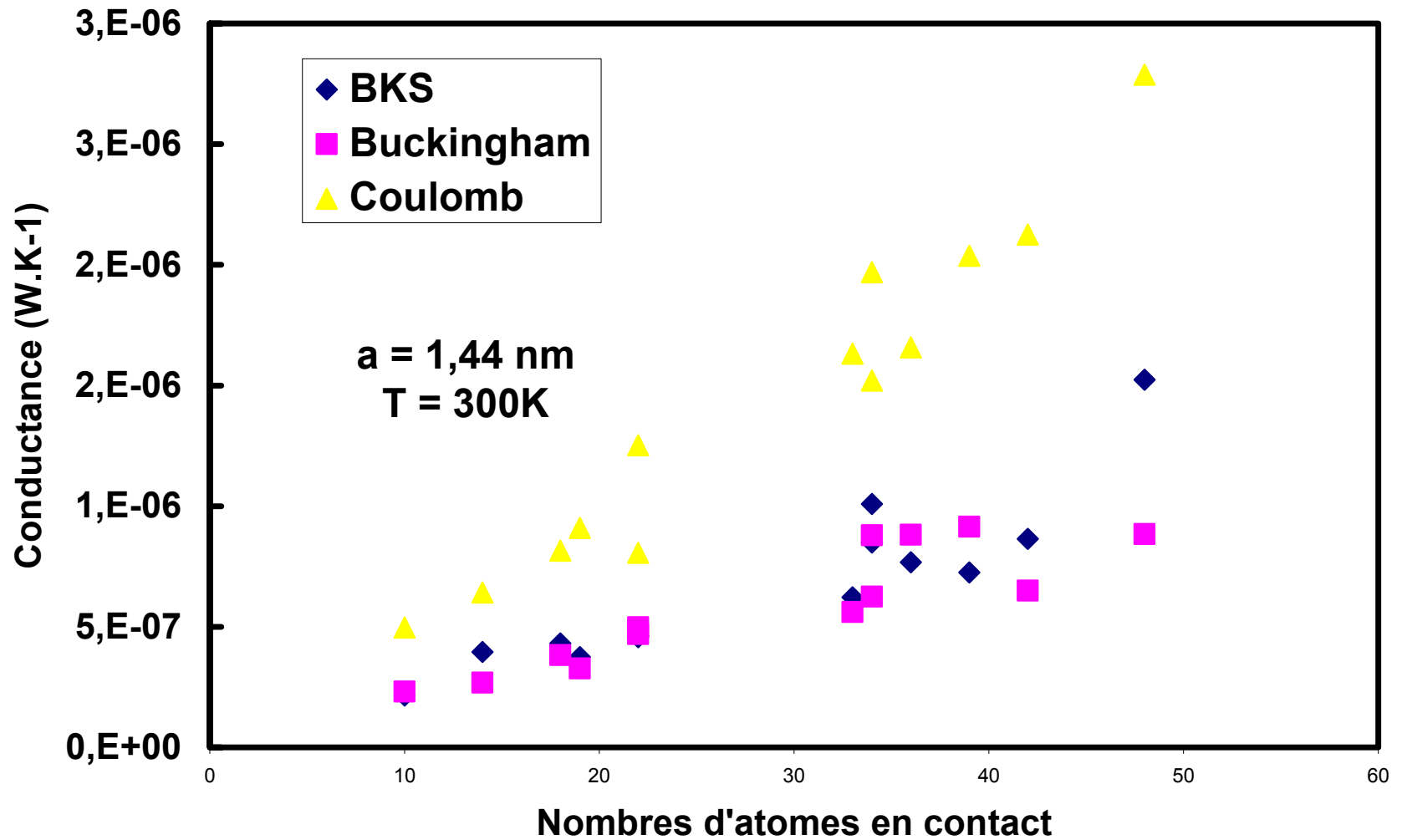
Nanoparticules de 1536 atomes chacune

# LES ECHANGES EN CONTACT : INFLUENCE DE LA ZONE DE CONTACT



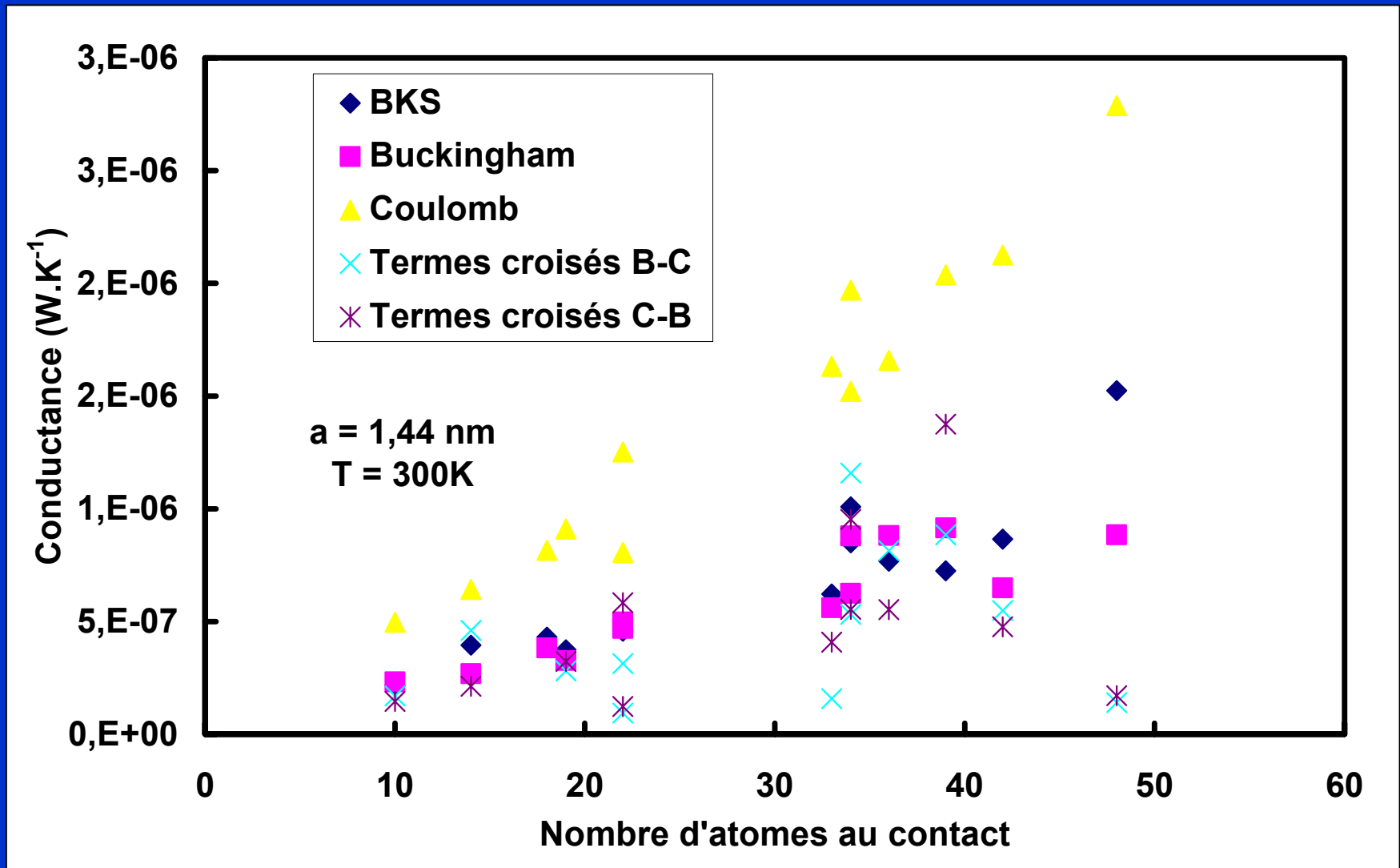
- Les interactions entre les atomes en contact dominent les échanges entre les NPs  
Coulomb ou Buckingham

# LES ÉCHANGES ÉNERGÉTIQUES EN FONCTION DE LA ZONIFICATION EN CONTACT

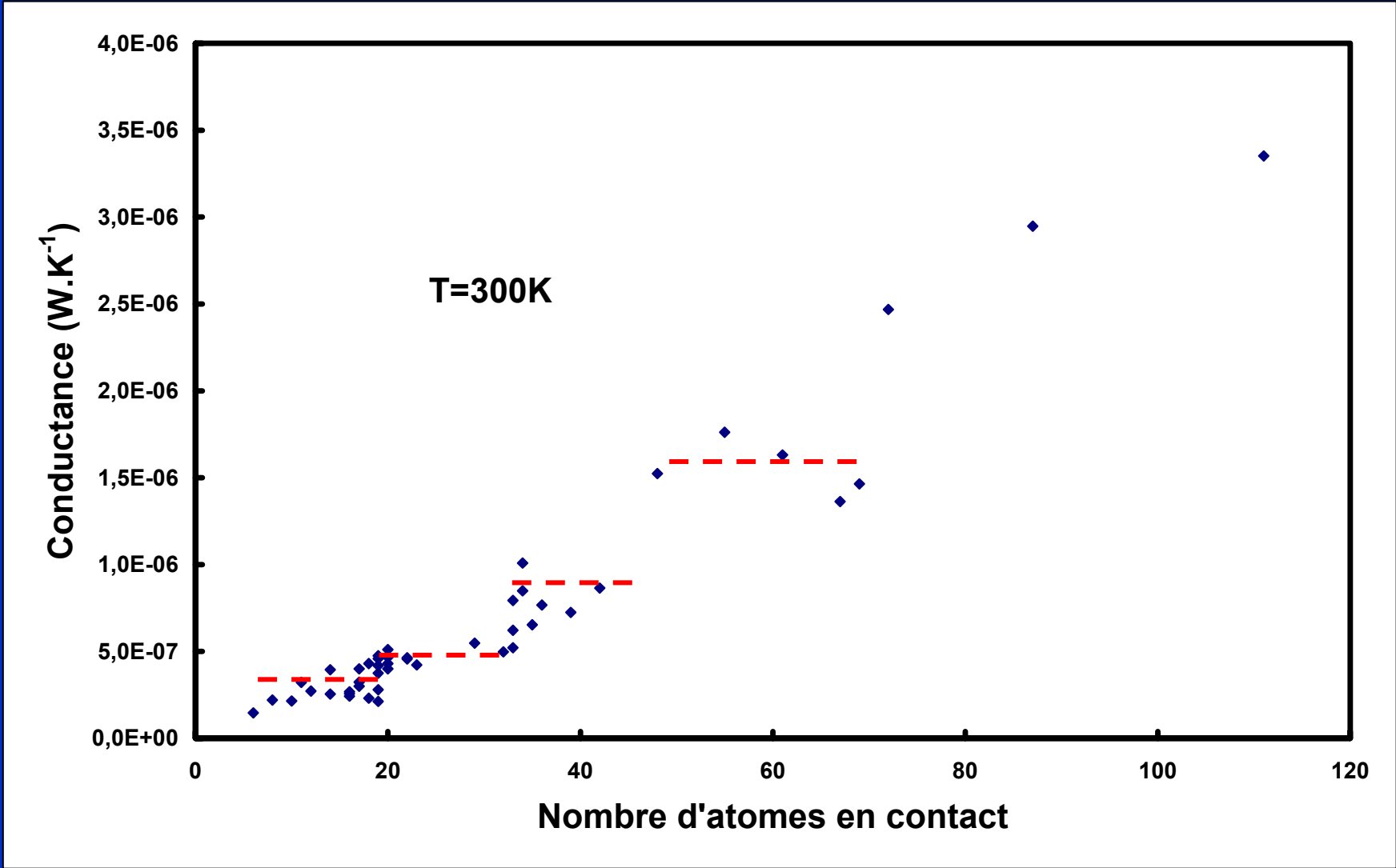


● Interactions coulombiennes dominantes

# LES ECHANGES EN CONTACT : INFLUENCE DES POTENTIELS



● Termes croisés négatifs → Contributions de Buckingham de sens opposé à celles de Coulomb

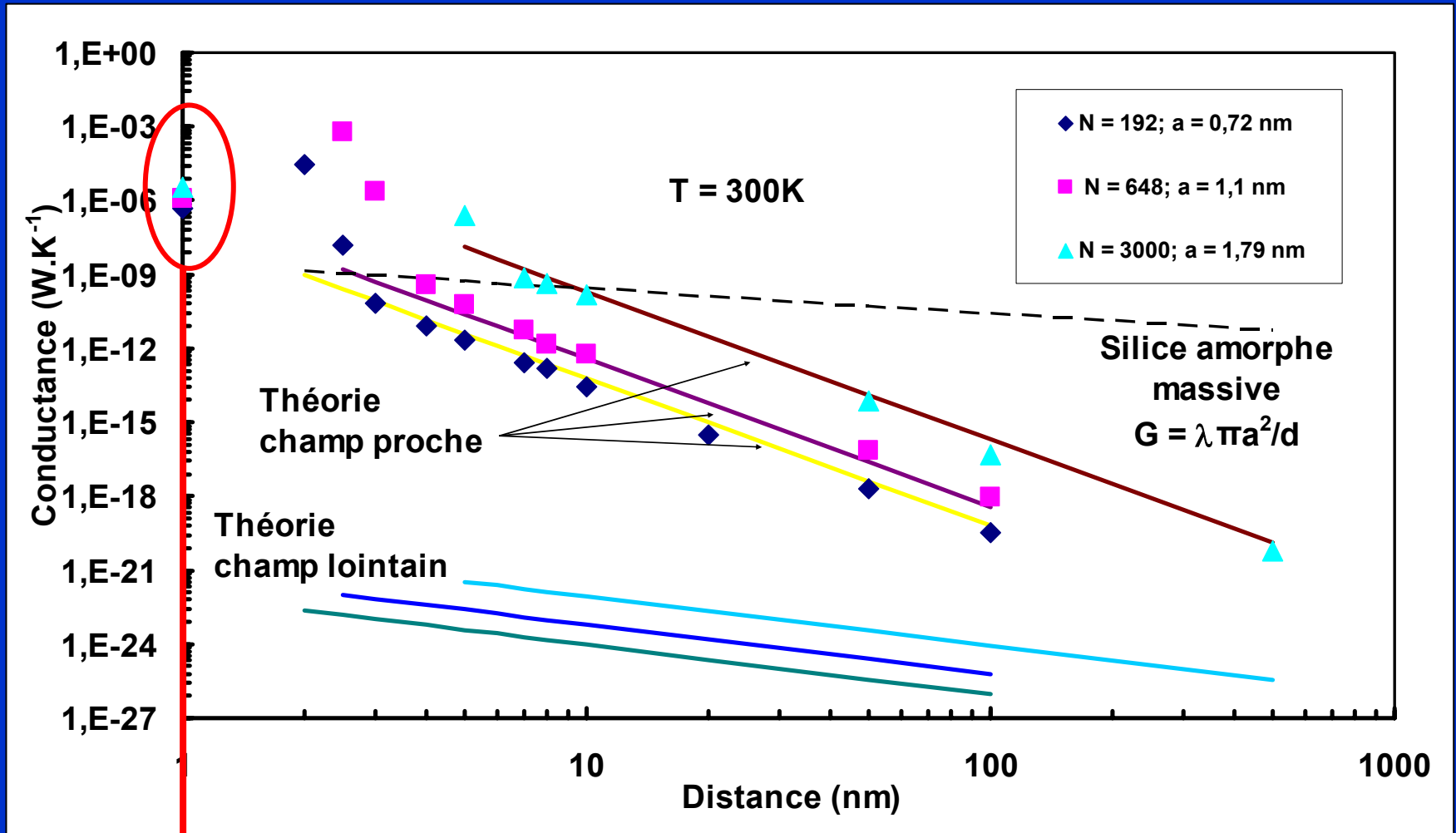


● Evolution de la conductance en  $1/T$  →

Les paliers ne sont pas liés à des quantum de conductance

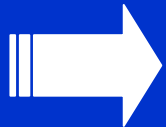


# LES LES CHANGEMENTS EN CONTACT: COMPARAISON AVEC LE TEMPERATOIRE ACT



● Conductances en contact  $\ll$  conductances hors contact

- Evolution linéaire de la conductance d'échange avec le nombre d'atomes en contact
- Influence importante des zones de contact
- Interactions coulombiennes dominantes
- Conductances de contact  $\ll$  conductances hors contact
- Présence de termes croisés négatifs



Expliquer la baisse de la conductance au contact