

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



## THÈSE DE DOCTORAT LMD

SPÉCIALITÉ :

**PHYSIQUE**

OPTION :

**PHYSIQUE DES MATÉRIAUX ET DES COMPOSANTS**

PRÉSENTÉE PAR :

**ILYES MITICHE**

---

# ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES DE NANOFUIDES UTILISÉS POUR LA DISTILLATION SOLAIRE

---

SOUTENU LE 08 NOVEMBRE 2021 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

HAMID BOUZAR	PROFESSEUR	UMMTO	PRÉSIDENT
OMAR LAMROUS	PROFESSEUR	UMMTO	RAPPORTEUR
NADHIRA LAIDANI	CHERCHEUR SENIOR	FBK (ITALIE)	CO-RAPPORTEUR
IMAD BELABBAS	PROFESSEUR	U. BÉJAÏA	EXAMINATEUR
MADJID DJOUDER	MCA	UMMTO	EXAMINATEUR
HAND ZENIA	MCA	UMMTO	EXAMINATEUR
SAÏD MAKHLOUF	PROFESSEUR	UMMTO	INVITÉ

**ANNÉE UNIVERSITAIRE 2020/2021**



*À ma mère, mon père et ma sœur.*



# Remerciements

*Cette thèse est le fruit d'un travail de collaboration entre le Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) et le Laboratoire de Mécanique, Structure et Energétique (LMSE) de l'Université de Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou (UMMTO), et le Centre des Matériaux et Microsystèmes de la fondation Bruno Kessler (FBK) de Trente, en Italie.*

*Le travail théorique de la thèse a été effectué au LPCQ, sous la direction de Monsieur Omar LAMROUS, Professeur à l'UMMTO. Je tiens à le remercier pour sa grande patience, sa compétence, sa disponibilité et ses encouragements qui m'ont permis de surmonter toutes les difficultés que j'ai rencontrées durant ma thèse. Je tiens également à remercier Madame Nadhira LAIDANI, Chercheuse senior au FBK, qui m'a accueilli chaleureusement dans son équipe de recherche et dirigé le travail expérimental de cette thèse. Ses conseils, sa compétence, sa sympathie et son expérience ont été précieux. Je tiens à lui dire merci pour toute l'aide qu'elle m'a apportée tout au long de mon séjour à Trente.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Hamid BOUZAR Professeur à l'UMMTO et Directeur du LPCQ, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à tous les membres du jury, qui m'ont fait l'honneur d'examiner et d'évaluer la qualité de ce travail : le Professeur Imad BELABBAS de l'Université de Bejaia, les Docteurs Madjid DJOUDER et Hand ZENIA de l'UMMTO.*

*Je tiens particulièrement à remercier le Professeur Saïd MAKHLOUF, Directeur du LMSE, initiateur de ce sujet de thèse, pour ses conseils, ses encouragements et de m'avoir impliqué dans ce projet de coopération entre l'UMMTO et le FBK.*

*Mes remerciements vont également au Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique, de m'avoir octroyé une bourse d'étude à l'étranger, d'une durée de sept mois, séjour que j'ai apprécié et trouvé extrêmement enrichissant tant sur le plan scientifique que personnel.*

*Je remercie également mes camarades et amis doctorants du LPCQ pour leur*

*bonne humeur, leur aide et leur soutien tout au long de ces années de thèse.*

*Mes remerciements vont également à Victor MICHELI et Erica IACOB, techniciens au FBK, pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés dans le travail expérimental.*

*Enfin, je remercie ma famille et mes proches, en particulier mes très chers parents, ma sœur, mon oncle Chabane, Melissa, pour leur soutien indéfectible, pour m'avoir accompagné et vécu cette expérience à mes côtés.*

*Merci à tous mes enseignants, à toutes les personnes de Tizi-Ouzou et de Trente avec lesquelles j'ai pu échanger, partager des moments et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse.*

# Table des matières

Liste de publications et de communications	ix
Liste de Symboles	xi
Introduction générale	1
<b>1 Généralités sur les nanofluides</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	5
1.2 Propriétés des nanofluides . . . . .	6
1.2.1 Propriétés thermiques . . . . .	6
1.2.2 Propriétés optiques . . . . .	6
1.3 Phénomènes responsables d'une conductivité thermique élevée dans les nanofluides . . . . .	7
1.4 Conversion photo-thermique appliquée à la distillation solaire . . . . .	9
1.5 Conclusion . . . . .	10
<b>2 Théorie de la réponse linéaire</b>	<b>13</b>
2.1 Introduction . . . . .	13
2.2 Équation de Liouville . . . . .	14
2.3 Évolution temporelle d'une variable dynamique . . . . .	15
2.4 Théorie de la réponse linéaire . . . . .	16
2.5 Relation linéaire entre affinités et flux . . . . .	18
2.6 Flux microscopiques . . . . .	20
2.7 Relation de Green-Kubo pour la conductivité thermique . . . . .	21
2.8 Fonction d'autocorrélation des vitesses . . . . .	23
2.8.1 Coefficient d'auto-diffusion . . . . .	24
2.8.2 Densité des modes de vibration . . . . .	24
2.9 Conclusion . . . . .	25

<b>3</b>	<b>Calcul de la conductivité thermique</b>	<b>27</b>
3.1	Introduction . . . . .	27
3.2	Méthode de calcul de la conductivité thermique . . . . .	28
3.3	Potentiel d'interaction . . . . .	29
3.4	Description des simulations . . . . .	30
3.5	Calcul de la conductivité thermique de nanofluides Cu/Ar . . . . .	33
3.5.1	Conductivité thermique de l'argon liquide . . . . .	33
3.5.2	Variation de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique des NPs de Cu . . . . .	33
3.5.3	Influence de la mouillabilité des NPs sur la conductivité thermique des NFs . . . . .	34
3.6	Densité du fluide autour des NPs . . . . .	34
3.7	Comportement dynamique du fluide et des NPs . . . . .	37
3.7.1	En fonction de la fraction volumique des NPs . . . . .	37
3.7.2	En fonction de la mouillabilité des NPs . . . . .	41
3.8	Fonctions d'autocorrélation du flux de chaleur . . . . .	43
3.9	Conclusion . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Synthèse des nanofluides avec la méthode de dépôt par plasma</b>	<b>51</b>
4.1	Introduction . . . . .	51
4.2	Description du dépôt par plasma . . . . .	53
4.3	Spectres d'absorption . . . . .	54
4.4	Taille et forme des nanoparticules . . . . .	56
4.4.1	Microscopie à force atomique . . . . .	58
4.4.2	Diffusion dynamique de la lumière . . . . .	58
4.5	Stabilité des nanofluides . . . . .	61
4.6	Conclusion . . . . .	64
	<b>Conclusion générale</b>	<b>67</b>
<b>A</b>	<b>Intégration des équations du mouvement</b>	<b>71</b>
A.1	Ensemble NVE . . . . .	71
A.2	Ensemble NVT . . . . .	72
A.3	Ensemble NPT . . . . .	73
<b>B</b>	<b>Calcul de la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur et de la conductivité thermique</b>	<b>75</b>
B.1	Flux de chaleur . . . . .	75

---

B.2	Fonction d'autocorrélation du flux de chaleur . . . . .	75
B.3	Conductivité thermique . . . . .	76
<b>C</b>	<b>Calcul du spectre de la fonction d'autocorrélation des vitesses</b>	<b>77</b>
<b>D</b>	<b>Dépôt plasma</b>	<b>79</b>
D.1	Plasma radio fréquence . . . . .	79
D.2	Potentiel d'auto-polarisation DC ( $V_{bias}$ ) . . . . .	79
D.3	Cathode magnétron . . . . .	80
	<b>Bibliographie</b>	<b>81</b>



# Liste de publications et de communications

## Publications

- [1] I. MITICHE, O. LAMROUS, S. MAKHLOUF, F. MARCHETTI et N. LAIDANI, « Effect of the interface layer vibration modes in enhancing thermal conductivity of nanofluids », *Physical Review E* **100**, 042120 (2019).

## Communications

- [1] I. MITICHE, S. MAKHLOUF et O. LAMROUS, *Study of thermal conductivity of nanofluids using molecular dynamics method*, 1st International Workshop on Multifunctional Materials (IW2M-2017), Mostaganem, Algeria, 2017.
- [2] I. MITICHE, S. MAKHLOUF et O. LAMROUS, *Study of thermal conductivity of nanofluids using molecular dynamics method*, International Workshop on Renewable Energy and Practical Route for Water Purification Solutions, Trento, Italy, 2017.
- [3] I. MITICHE, S. MAKHLOUF et O. LAMROUS, *Études par dynamique moléculaire de la conductivité thermique de nanofluides en vue de l'amélioration de l'efficacité d'un distillateur solaire*, 4ème journée des doctorants du LPCQ, Tizi-Ouzou, Algeria, 2018.
- [4] I. MITICHE, T. BENNOUR, S. MAKHLOUF et O. LAMROUS, *Étude des propriétés thermo-optiques de nanofluides métalliques/fluide pour améliorer l'efficacité de la conversion photo-thermique*, L'école thématique : Nano-optique et plasmonique, Tizi-Ouzou, Algeria, 2018.
- [5] I. MITICHE, N. LAIDANI, O. LAMROUS et S. MAKHLOUF, *Characterization of metallic nanoparticles synthesized by means of rf sputtering onto liquid substrates*, E-MRS SPRING MEETING 2021, Virtual Conference, 2021.



# Liste de Symboles

$A, B$	Variable dynamique
$c$	Paramètre de mouillabilité du potentiel de Lennard-Jones
$C_{AB}$	Fonction de corrélation entre les variables dynamiques $A$ et $B$
$C_{hh}(t)$	Fonction d'autocorrélation du flux de chaleur de conduction
$C_{hh}(\omega)$	Transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur de conduction
$C_{vv}(t)$	Fonction d'autocorrélation des vitesses
$C_{vv}(\omega)$	Transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses
$D$	Coefficient d'auto-diffusion
$e$	Densité d'énergie microscopique
$f$	Fonction de distribution du système
$f_0$	Fonction de distribution du système à l'équilibre
$\delta f$	Variation de la fonction de distribution par rapport à l'équilibre
$F$	Champ extérieur
$h_s$	Enthalpie partielle de l'espèce $s$
$H$	Hamiltonien
$H_0$	Hamiltonien du système à l'équilibre
$H_{ext}$	Hamiltonien de la perturbation extérieure
$\mathbf{j}_e$	Flux d'énergie microscopique
$\mathbf{j}_h$	Flux de chaleur de conduction microscopique
$\mathbf{j}_s$	Flux de diffusion de masse microscopique de l'espèce $s$
$\mathbf{J}_i$	Flux quelconque macroscopique
$\mathbf{J}_H$	Flux de chaleur total macroscopique

---

$\mathbf{J}'_H$	Flux de chaleur de conduction macroscopique
$\mathbf{J}_s$	Flux de diffusion de masse macroscopique de l'espèce $s$
$\mathcal{J}_h$	Flux de chaleur de conduction qui règne dans le sous-système où l'équilibre local est vérifié
$\mathcal{J}_x$	Flux quelconque qui règne dans le sous-système où l'équilibre local est vérifié
$k_B$	Constante de Boltzmann
$L_{ij}$	Coefficient cinétique
$\mathcal{L}$	Opérateur de Liouville
$m_s$	Masse d'un atome de l'espèce $s$
$n_{sp}$	Nombre d'espèce chimique
$N$	Nombre d'atomes
$N_s$	Nombre d'atomes de l'espèce $s$
$\mathbf{p}_i$	Quantité de mouvement de l'atome $i$
$P$	Pression à l'intérieur du sous-système où l'équilibre local est vérifié
$P_{ext}$	Pression appliquée au sous-système où l'équilibre local est vérifié
$\mathbf{r}_i$	Position de l'atome $i$
$\delta t$	Pas temporel d'intégration
$T$	Température
$U(r_{ij})$	Potentiel d'interaction entre les atomes $i$ et $j$
$V$	Volume du sous-système où l'équilibre local est vérifié
$\mathbf{X}_i$	Affinité quelconque $i$
$Z_0$	Fonction de partition à l'équilibre
$\lambda$	Conductivité thermique
$\mu_s$	Potentiel chimique de l'espèce $s$
$\rho_s$	Densité de masse microscopique de l'espèce $s$
$\sigma$	Création d'entropie
$\phi$	Fraction volumique des nanoparticules
$\chi_{AB}(\omega)$	Susceptibilité générale

# Introduction générale

La thématique de cette thèse de doctorat porte sur l'étude des propriétés thermophysiques de nanofluides, pour la production d'eau propre à partir d'une eau saline/saumâtre, au moyen de la distillation solaire. Avant de définir le sujet, il convient de situer la problématique liée au climat et à l'eau. La croissance de la population mondiale, en particulier celle du sud, et le réchauffement climatique causée par l'activité humaine, sont parmi les différentes raisons qui expliquent la progression sans cesse de la demande en eau pour les populations, les secteurs agricoles et industriels. Ces dernières années, nous assistons à l'échelle de nombreux pays, à une nette dégradation de l'approvisionnement en eau. Dans ce contexte, le dessalement de l'eau est présenté comme une solution privilégiée et efficace pour parvenir à une eau durable. Ainsi, pour cette raison, des efforts technologiques sont déployés pour la construction et l'exploitation des installations de dessalement. Cependant, les principaux défis de ces installations sont liés à la consommation et au coût élevé de l'énergie, à la nécessité d'un approvisionnement énergétique sans carbone et également à la pollution engendrée par le rejet concentré de la saumure ainsi produite en quantité dans la mer.

A l'heure actuelle, les méthodes de purification de l'eau utilisent un traitement chimique intensif qui est relativement coûteux, et non transposable au monde non-industriel. Les dernières tendances consistent à passer de l'utilisation de l'énergie électrique et fossile à des technologies dites thermiques pour la purification de l'eau par l'utilisation des énergies renouvelables, y compris les différentes technologies membranaires. Cependant, ces technologies ont des coûts et une complexité d'installation et d'exploitation relativement élevés, et ne conviennent pas aux régions éloignées et arides où les installations électriques sont difficilement à mettre en œuvre.

Dans ces conditions, le recours à la distillation de l'eau par voie solaire pouvant pallier ces inconvénients est recommandée. Elle consiste à utiliser l'énergie du rayonnement solaire pour séparer l'eau douce des sels ou d'autres contaminants. Le principe physique est simple ; l'eau non traitée absorbe la chaleur, atteignant lentement les températures élevées, la chaleur provoque alors l'ébullition de l'eau.

Cette eau à l'état vapeur est ensuite refroidie et subit une condensation en eau pure, laissant les contaminants derrière. La production d'une eau propre à partir d'une eau saline/saumâtre au moyen de la distillation solaire est donc une technologie attrayante, utilisant l'énergie solaire propre, abondante et gratuite. L'énergie solaire peut être donc utilisée pour distiller de l'eau dans des appareils appelés *alambics solaires*. La distillation solaire directe pour le dessalement est la plus appropriée pour une large utilisation par les communautés non industrielles, pour des coûts moindres, une simplicité de construction et d'installation, une auto-exploitation et un faible besoin d'entretien. Cependant, cette technologie doit surmonter un crucial obstacle lié à la productivité relativement faible. À cet égard, afin d'exploiter pleinement le faible coût et l'utilisation d'énergie gratuite et renouvelable comme l'énergie solaire, des solutions doivent être trouvées, pour un progrès de la technologie et une amélioration du rendement du procédé. Ceci implique impérativement le développement de nouvelles conceptions de dispositifs et de nouveaux matériaux. L'approche visant à l'optimisation de la technologie est basée sur la modification des structures des dispositifs et l'amélioration de leur efficacité thermique. De nombreux brevets se sont focalisés sur cet aspect. En outre, le développement de nouveaux matériaux a été moins étudié, et en particulier, les nanomatériaux ont été très peu associés à de telles approches, laissant une grande marge pour le développement ultérieur des distillateurs solaires, pour une application efficace et rentable. Les progrès technologiques ont permis durant ces vingt dernières années, la synthèse de particules à l'échelle d'une dizaine de nanomètres. Des nanoparticules, dispersées dans un liquide porteur, constituant des nanofluides, répondent au besoin d'améliorer la diffusivité thermique des liquides de refroidissement. L'augmentation de la conductivité thermique de ces nanofluides a atteint des taux importants, et est à l'opposé de ceux calculés à partir de modèles classiques. Ce sujet suscite donc un grand intérêt. Il fait appel à des aspects de physique statistique permettant de mieux comprendre l'augmentation de la conductivité thermique et les phénomènes du transport thermique. Les effets de l'interface solide-liquide, la taille et la nature des nanoparticules, sont autant d'éléments qui peuvent influencer les propriétés thermophysiques des nanofluides. L'objet de ce présent travail est d'exploiter ces effets afin d'assurer une transduction photo-thermique optimale de ces nanostructures.

Cette thèse est composée de deux parties distinctes :

Dans la première partie, nous allons définir le concept de nanofluide et apporter une étude théorique des phénomènes de transport thermique dans les nanofluides. En effet, il est montré que l'interface nanoparticule-fluide joue un rôle prépondérant dans l'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide. Elle est donc supposée

être sensible, entre autres, à la mouillabilité, la concentration et à la morphologie des particules. Cette étude permettra de définir ces paramètres pour l'optimisation de l'efficacité de la transduction photo-thermique.

Cette partie théorique est divisée en trois chapitres. Dans un premier chapitre, nous présenterons une description de ce qu'est un nanofluide, puis nous exposerons ses propriétés thermiques et optiques dont on peut tirer profit pour l'application visée. Dans le même chapitre, nous ferons un état de l'art des effets de couplage nanoparticules-liquide sur les phénomènes thermiques dans le but d'augmenter la conductivité thermique de nanofluides. Il sera notamment décrit le phénomène de conversion photo-thermique dans les nanofluides, phénomène central dans l'application du dessalement solaire.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la théorie de la réponse linéaire, puis nous exposerons la façon dont on pourrait déterminer théoriquement les expressions des coefficients de transport à partir de la fluctuation dynamique à l'équilibre des atomes du nanofluide.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons d'abord la démarche utilisée pour effectuer les calculs à l'aide d'un code de dynamique moléculaire fait maison, développé au laboratoire physique et chimie quantique (LPCQ) et exécuté sur l'unité de calcul intensif *Aselkam* de l'université de Tizi-Ouzou. Ensuite, nous présenterons l'analyse des résultats de simulation de dynamique moléculaire obtenus avec des nanofluides de caractéristiques physiques différentes (mouillabilité, concentration, diamètre des particules). Enfin, nous montrerons les résultats les plus significatifs de l'étude dynamique des atomes du liquide situés à l'interface liquide-nanoparticule tout en mettant en exergue leur contribution à la conductivité thermique du nanofluide.

Dans la deuxième partie expérimentale, qui comporte le quatrième et dernier chapitre, nous exposerons la méthode expérimentale de conception de nanofluides métalliques dite de dépôt par plasma radio fréquence sur substrat liquide, et les techniques de caractérisation utilisées et disponibles au centre pour les matériaux et microsystèmes de la fondation Bruno Kessler à Trente (Italie). Il s'agit de la spectrophotométrie, de la microscopie à force atomique et de la diffraction dynamique de la lumière. Nous détaillerons en particulier l'influence d'un certain nombre de paramètres expérimentaux liés au dépôt sur la nature, la morphologie et la taille des nanoparticules. Le manuscrit se termine par une conclusion générale sur le travail effectué, accompagnée de perspectives proposées dans le but d'apporter des améliorations aux différents dispositifs de distillateurs solaires existants.



# Chapitre 1

## Généralités sur les nanofluides

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1.2</b>	<b>Propriétés des nanofluides</b>	<b>6</b>
1.2.1	Propriétés thermiques	6
1.2.2	Propriétés optiques	6
<b>1.3</b>	<b>Phénomènes responsables d'une conductivité thermique élevée dans les nanofluides</b>	<b>7</b>
<b>1.4</b>	<b>Conversion photo-thermique appliquée à la distillation solaire</b>	<b>9</b>
<b>1.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>10</b>

---

### 1.1 Introduction

Le terme nanofluide (NF), a été utilisé pour la première fois, en 1995 par Argonne National Laboratory [1], pour nommer les suspensions colloïdales de nanoparticules (NPs) suspendues dans un fluide. Ces NFs ont la particularité d'offrir une meilleure conductivité thermique (CT) qu'un fluide traditionnel, mais aussi, des propriétés optiques d'absorption très intéressantes. Leur domaine d'application se trouve essentiellement dans le refroidissement des composants électroniques et des moteurs thermiques mais également dans la collecte de l'énergie solaire et sa conversion en énergie thermique.

## 1.2 Propriétés des nanofluides

### 1.2.1 Propriétés thermiques

Les NFs ont la particularité d'avoir une meilleure CT que les fluides traditionnels, même avec une concentration faible de NPs. A titre d'exemple, pour un NF d'éthylène glycol et de NPs de cuivre, on peut avoir une augmentation de 40% de la CT par rapport à celle de l'éthylène glycol liquide, avec une fraction volumique de NPs inférieure à 1% [2]. Des paramètres physiques, chimiques et morphologiques tels que la nature du fluide et des NPs, la température, la taille et la forme des NPs, le pH de la solution, l'ajout d'additifs et l'agrégation des NPs peuvent influencer la CT du NF [3, 4].

Pour calculer la CT effective  $k_{nf}$  qui résulte du mélange entre un liquide et des NPs, plusieurs modèles basés sur la théorie des milieux effectifs ont été développés. Le premier fut celui de Maxwell-Garnett, qui est utilisé pour des mixtures contenant des NPs sphériques en donnant la relation suivante [5] :

$$k_{nf} = \frac{k_{np} + 2k_f + 2\phi(k_{np} - k_f)}{k_{np} + 2k_f - \phi(k_{np} - k_f)} k_f, \quad (1.1)$$

où  $k_f$ ,  $k_{np}$  et  $\phi$  sont respectivement, la CT du fluide, la CT du matériau qui constitue les NPs et la fraction volumique des NPs. L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne prend pas en considération la contribution des paramètres évoqués. Pour cela, d'autres modèles ont vu le jour tel que celui de Hamilton-Crosser [6] qui est une adaptation du modèle de Maxwell-Garnett pour des NPs de forme ovale. D'autres modèles sont décrits dans les références [7, 8].

### 1.2.2 Propriétés optiques

La plupart des fluides traditionnels tel que l'eau ont la particularité de peu absorber la lumière dans le domaine du visible, et donc ne semblent pas être de bons candidats pour la collecte de l'énergie solaire. Afin de remédier à cet inconvénient, il est apparu que l'ajout de NPs métalliques était une approche intéressante, pour améliorer l'absorption via le métal des NPs. Plusieurs effets sont susceptibles de se produire lorsqu'on soumet ces NPs métalliques à un champ électromagnétique. En particulier, il y a formation de plasmons localisés correspondant à l'oscillation des électrons de conduction du métal [9]. Chaque mouvement d'oscillation de charges engendre un mode plasmon particulier auquel est associé une fréquence de résonance. Celle-ci dépend de la morphologie, la nature du matériau, l'indice de réfraction du

milieu environnant et l'onde d'excitation qui donnent l'ordre du mode excité et définit la réponse optique du système.

### 1.3 Phénomènes responsables d'une conductivité thermique élevée dans les nanofluides

Au cours de ces 20 dernières années, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés, pour tenter d'expliquer les phénomènes qui sont à l'origine de l'augmentation de la conductivité thermique de NFs. Dans ce contexte, Keblinski *et al.* [10] ont proposé une liste de quatre phénomènes, à savoir : (1) le mouvement Brownien de la nanoparticule, (2) la couche de liquide ordonnée qui se situe à l'interface liquide-nanoparticule appelée nanolayer interface (NLI), (3) la nature du transport de chaleur qui peut être balistique pour des nanoparticules de faible taille et (4) l'agrégation des nanoparticules. Ceci a suscité la publication de plusieurs travaux qui tentent de confirmer ou de contredire l'hypothèse de Keblinski et également des travaux mettant en exergue d'autres phénomènes qui pourraient expliquer l'augmentation de la conductivité thermique.

Dans ce paragraphe, nous passerons en revue de façon non exhaustive, les différents travaux, où il sera décrit les différents phénomènes en question.

#### Mouvement Brownien

Le mouvement Brownien est un mouvement aléatoire, d'une particule immergée dans un fluide. Il se distingue en étant un mouvement uniforme, et à certains moments, change de trajectoire de façon aléatoire. Keblinski *et al.* [10] furent les premiers, à étudier la contribution apportée par ce mouvement dans la conductivité thermique des NFs. Ils considèrent que cette contribution est due aux collisions entre les particules. Dans ce contexte, en utilisant la relation de Stokes-Einstein, ils calculent le temps moyen  $\tau_D$  nécessaire pour qu'une particule se déplace sur une distance  $d$ , et le comparent au temps moyen  $\tau_H$  qu'il faut au fluide pour diffuser la chaleur sur la même distance. Ils trouvent que  $\tau_D$  est plus grand de deux à trois ordres de grandeur que  $\tau_H$ , et concluent que le mouvement des NPs est trop long pour qu'il ait une grande contribution à la CT des NFs. Toutefois, ces auteurs indiquent que le mouvement des NPs peut avoir une contribution indirecte en provoquant l'agrégation des NPs.

Un autre phénomène indirect dû au mouvement Brownien des NPs, a été proposé par Jang *et al.* [11]. Le mouvement de la NP induit un mouvement de type

convectif des molécules du fluide juste au-delà de la couche de liquide ordonné qui se situe à l'interface NP-liquide. Ce mouvement convectif a la particularité d'être microscopique, donc ne génère pas de flux de masse observable macroscopiquement. Ce qui veut dire, que la contribution de cette micro convection au transfert de chaleur est comptabilisée dans la conduction. Pour étudier cette contribution, ces auteurs ont développé un modèle de CT basé sur l'approche phénoménologique de la convection thermique, et constatent un très bon accord entre les résultats théoriques du modèle et les résultats expérimentaux. De plus, contrairement au modèle de Maxwell-Garnett, leur modèle prend en considération l'influence du diamètre des NPs et de la température dans la CT des NFs.

## Couche à l'interface liquide-nanoparticule

A l'interface liquide-solide, il a été observé une apparition d'une couche de fluide d'épaisseur nanométrique qui se caractérise par un état ordonné des atomes ou des molécules du fluide [12]. La formation de cette couche, est le phénomène le plus cité parmi ceux pouvant être à l'origine de l'amélioration de la CT des NFs. Eapen *et al.* [13, 14], en utilisant des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre (EMD), notent qu'une forte attraction entre les NPs et les atomes du fluide, peut induire une plus grande densité d'atomes du fluide autour des NPs. Ceci, crée ainsi un excès d'énergie potentielle dans cette région, qui peut avoir un effet additionnel dans le processus de conduction thermique à travers un échange d'énergie potentielle ou par un mécanisme de collisions de phonons. Sachdeva *et al.* [15], en utilisant également des simulations EMD, ont conclu que l'amélioration de l'interaction attractive entre les NPs et le fluide conduit à un accroissement de la conductivité thermique. Ils considèrent que cela est dû à une réduction de la résistance de Kapitza<sup>1</sup> entre les NPs et le fluide. Tascini *et al.* [18], en utilisant des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD), montrent que la résistance de Kapitza diminue avec la mouillabilité. Mirmohammadi *et al.* [19] ont récemment proposé des simulations EMD, et ont rapporté que la conductivité thermique augmente en fonction du rapport surface/volume sur les NPs. Liang *et al.* [20], ont proposé des simulations NEMD afin de déterminer la largeur et la conductivité thermique de la couche d'interface. Ils ont trouvé une largeur de l'ordre de 1 nm et une conductivité thermique de 1,6 à 2,5 fois supérieure à celle du fluide de base. Puis, en incorporant ces résultats

---

1. La résistance de Kapitza est la résistance thermique aux limites qui se produit à l'interface lorsque la chaleur passe d'un matériau à un autre. Elle est due à la différence de propriétés électronique et dynamique entre les deux matériaux, ce qui diminue la traversée des porteurs de chaleur (électrons et phonons) à l'interface [16, 17].

dans un modèle de la théorie des milieux effectifs, ils concluent que la contribution de cette couche à la CT n'est importante que s'il y a agrégation des NPs.

## Transport balistique

Dans les solides, à l'échelle macroscopique, la propagation de la chaleur s'effectue par la propagation des phonons. Pour les matériaux conducteurs électriques, s'ajoute à cela, une grande contribution des électrons. Lorsque ces porteurs se propagent, ils rentrent en collision avec des défauts et/ou d'autres porteurs. La distance parcourue avant d'entrer en collision est appelée libre parcours moyen. Lorsque la particule est de taille inférieure au libre parcours moyen, le mode de propagation est dit balistique. Dans ce cas, une meilleure contribution de ces porteurs au transfert de la chaleur est obtenue. C'est d'ailleurs ce qui a été observé par Tian *et al.* [21], dans l'étude de la contribution des phonons optiques, dans la conductivité thermique des nanostructures de silicium. Ces phonons optiques ont la particularité d'avoir un libre parcours moyen faible, comparé aux phonons acoustiques, et leur contribution à la conductivité thermique du silicium massif est de l'ordre de 5 %. Aussi, ils ont observé que pour des nanostructures, leur contribution à la conductivité thermique atteint 20 %. Ceci s'explique, par le fait, qu'ils ont plus tendance à se propager de manière balistique que diffusive.

## Transfert de chaleur par rayonnement en champ proche

Un nouveau phénomène pouvant être à l'origine de l'amélioration de la CT de nanofluides a été proposé par Domingues *et al.* [22]. Il s'agit du transport de chaleur par rayonnement en champ proche. Pour étayer cette observation, ces auteurs ont simulé par dynamique moléculaire, un système constitué de deux nanoparticules de matériau polaire, séparées par le vide. Ils ont utilisé le théorème de fluctuation-dissipation pour calculer la CT entre ces deux nanoparticules. Au final, ils ont observé un important échange de chaleur entre ces deux NPs, dû au potentiel de Coulomb, et à l'excitation résonante des modes de polaritons.

## 1.4 Conversion photo-thermique appliquée à la distillation solaire

La synthèse de NPs métalliques de bonne conductivité thermique, dispersées dans de l'eau, peut répondre au besoin d'améliorer l'efficacité de la distillation so-

laire. Ce sujet suscite un grand intérêt, car il conjugue des aspects fondamentaux, d'échanges thermiques aux interfaces à petite échelle dus au rayonnement solaire, et appliqués de conversion photo-thermique. Comme montré sur la figure 1.1, l'origine de cette conversion vient du phénomène de photo-excitation suivi de la relaxation des électrons libres des NPs métalliques [23]. En effet, ce phénomène commence par l'absorption d'une partie du rayonnement qui éclaire la NP, qui se fait soit par l'excitation d'électrons en absorbant des photons ou en excitant des résonances de plasmons localisés (figure 1.1.a). Puis, les résonances plasmons sont amorties soit par émission de photons qu'on appelle amortissement radiative ou en créant des paires électron-trou chauds (amortissement non-radiative) via le phénomène d'amortissement de Landau. C'est un phénomène quantique d'amortissement des oscillations longitudinales d'un champ électrique provoquant ainsi des transitions électroniques [24, 25], qui ont pour effet, la modification de la distribution de l'énergie des électrons dans les NPs (figure 1.1.b). Ensuite, les électrons chauds redistribuent leur énergie par collisions électron-électron pour finalement avoir une distribution de Fermi-Dirac de température effective  $T_{el}$  (figure 1.1.c). Cette température va ensuite diminuer via l'interaction électrons-phonons, ce qui aboutit à une augmentation de la température du réseau cristallin de la NP. Et enfin, la NP va distribuer la chaleur acquise par relaxation des électrons chauds au milieu environnant (figure 1.1.d).

Une application expérimentale de ce phénomène est décrite dans les travaux des auteurs de la référence [26], qui montrent que la présence de NPs, permet d'avoir une évaporation de l'eau à une température inférieure à 20°C. Ceci s'explique par le fait que lorsque la NP est éclairée pas le rayonnement solaire, sa température croit brutalement, et induit une évaporation rapide de l'eau qui l'entoure. La formation de vapeur autour de la NP va provoquer une diminution de la diffusion de chaleur dans le reste du fluide, à cause de la faible conductivité thermique de la vapeur et de la résistance de Kapidza à l'interface entre la bulle de vapeur et l'eau liquide. Ensuite, cette bulle de vapeur continue de grossir et peut se jumeler avec une autre bulle. Puis, en atteignant un volume critique, celle-ci remonte à l'interface entre le liquide et l'air grâce à la poussé d'Archimède et se libère dans l'air. Les NPs replongent dans l'eau et refont le même cycle (figure 1.2).

## 1.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux généralités sur les nanofluides et à leurs propriétés thermiques et optiques. En particulier, nous avons rapporté les principaux phénomènes responsables de l'amélioration de la conductivité thermique dans les

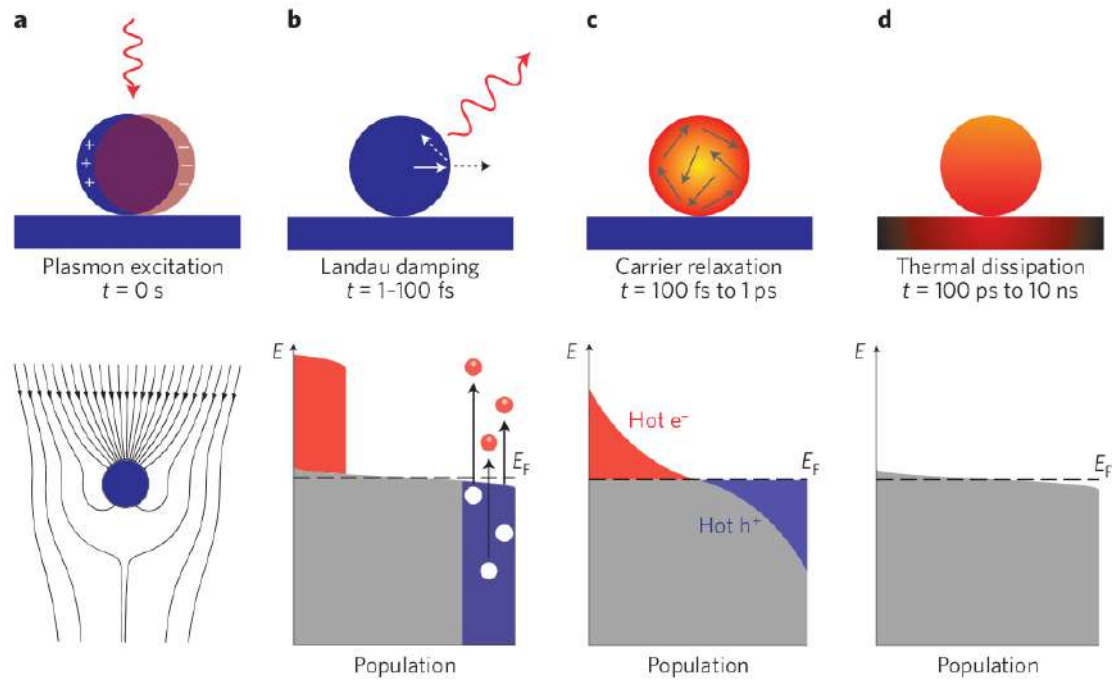


FIGURE 1.1 – Processus de photo-excitation et de relaxation consécutifs à l'illumination d'une nanoparticule métallique avec une impulsion laser, et échelles de temps caractéristiques, reprinted by permission from Springer Nature : [23], © Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited (2015).

nanofluides. Nous avons d'abord, décrit brièvement ces phénomènes rapportés dans la littérature ; Il s'agit, du mouvement Brownien, des effets de la couche à l'interface liquide-nanoparticule, du transport balistique et du transfert de chaleur par rayonnement en champ proche. Ensuite, nous avons exposé le processus de conversion photo-thermique appliqué à la distillation solaire. Dans ce contexte, nous proposons d'exploiter les effets de la couche à l'interface liquide-nanoparticule dans le but de contrôler et d'améliorer la conductivité thermique des nanofluides, pour le développement ultérieur de distillateurs solaires efficaces et rentables.

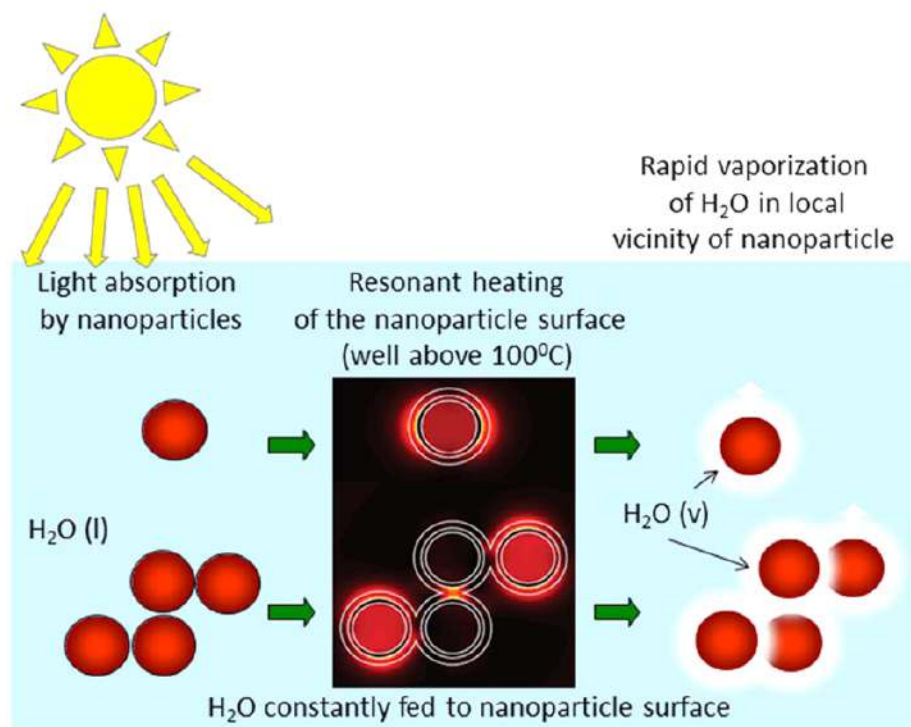


FIGURE 1.2 – Schéma de la génération de vapeur à partir de l'énergie solaire à l'aide de nanoparticules , reprinted by permission from American Chemical Society : [26], © American Chemical Society (2013).

# Chapitre 2

## Théorie de la réponse linéaire

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Équation de Liouville</b>	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>Évolution temporelle d'une variable dynamique</b>	<b>15</b>
<b>2.4</b>	<b>Théorie de la réponse linéaire</b>	<b>16</b>
<b>2.5</b>	<b>Relation linéaire entre affinités et flux</b>	<b>18</b>
<b>2.6</b>	<b>Flux microscopiques</b>	<b>20</b>
<b>2.7</b>	<b>Relation de Green-Kubo pour la conductivité thermique</b>	<b>21</b>
<b>2.8</b>	<b>Fonction d'autocorrélation des vitesses</b>	<b>23</b>
2.8.1	Coefficient d'auto-diffusion	24
2.8.2	Densité des modes de vibration	24
<b>2.9</b>	<b>Conclusion</b>	<b>25</b>

---

### 2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, les phénomènes à l'origine de l'amélioration de la conductivité thermique des nanofluides, sont des phénomènes microscopiques. L'une des méthodes de simulation les plus efficaces pour étudier de tels phénomènes est la méthode de dynamique moléculaire. Cette dernière, consiste à résoudre les équations de mouvement des atomes d'un système, en utilisant un potentiel d'interaction adapté à chaque type d'atome, pour simuler les interactions entre tous les atomes. Deux techniques existent pour étudier le transport thermique : la dynamique moléculaire hors d'équilibre (NEMD)<sup>1</sup> et d'équilibre (EMD)<sup>2</sup>. La pre-

---

1. *NonEquilibrium Molecular Dynamics*  
2. *Equilibrium Molecular Dynamics*

mière consiste à appliquer une perturbation, dans notre cas un gradient de température, et calculer le flux de chaleur qui se crée pour, au final, déduire la conductivité thermique au moyen de la loi de Fourier [27, 28]. Cependant, l'inconvénient de cette technique, est que, pour pouvoir observer la variation de température, nous avons besoin de simuler un grand volume mais aussi d'appliquer de forts gradients de température. La réalisation de ces deux conditions, conduit respectivement à une augmentation du temps de calcul et à l'apparition de phénomènes dit non-linéaires, qui rendraient la loi de Fourier insuffisante [29]. Par contre, la deuxième technique EMD dont le principe est basé sur la théorie de la réponse linéaire, a l'avantage de considérer des volumes de simulation plus petits, comparée au cas de la NEMD. Aussi, la technique EMD permet d'accéder à d'autres informations sur le système, en analysant les fonctions de corrélation calculées. Cependant, cette technique à un inconvénient qui réside dans la difficulté d'établir l'expression du flux de chaleur pour certains systèmes complexes.

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser la technique EMD, car cette dernière s'avère efficace pour traiter et analyser l'influence de l'interface fluide-nanoparticule sur l'amélioration de la conductivité thermique. Dans ce chapitre, nous présenterons les éléments de base de la théorie de la réponse linéaire et montrerons la façon dont nous pourrions déterminer la conductivité thermique de nanofluides.

## 2.2 Équation de Liouville

En mécanique classique, un système à  $N$  particules, est décrit à chaque instant  $t$ , par les coordonnées de chaque particule dans l'espace des phases<sup>3</sup>. Leur évolution temporelle est déterminée par un système de  $N$  équations de mouvement. Lorsque le nombre de particules est très grand, ce système d'équations devient difficile voire impossible à résoudre. Pour surmonter cette difficulté, on introduit la fonction de distribution à  $N$  particules  $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ <sup>4</sup>, qui représente la probabilité de trouver les particules à l'instant  $t$ , situées dans un élément de volume de l'espace des phases  $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ , centré autour de  $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ . L'évolution temporelle de cette grandeur se déduit à partir de la propriété de conservation de la densité de probabilité, qui conduit à l'équation de Liouville [30, 31]. Pour un système à  $N$  particules isolées, décrit par le Hamiltonien  $H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ , l'équation de Liouville s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\{H, f\} = -i\mathcal{L}f, \quad (2.1)$$

3. L'espace des phases est l'espace des positions  $\mathbf{r}_i$  et impulsions  $\mathbf{p}_i$ .

4.  $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ .

où  $i$  désigne l'unité imaginaire et  $\mathcal{L}$  est l'opérateur de Liouville<sup>5</sup> :

$$\mathcal{L} = i \{H, \} = -i \sum_{k=1}^N (\nabla_{\mathbf{p}_k} H \cdot \nabla_{\mathbf{r}_k} - \nabla_{\mathbf{r}_k} H \cdot \nabla_{\mathbf{p}_k}). \quad (2.2)$$

L'intégration de l'équation 2.1 donne la solution formelle suivante :

$$f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) = \exp(-i\mathcal{L}t) f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, 0) \quad (2.3)$$

où  $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, 0)$  représente la fonction de distribution initiale à  $t = 0$ .

## 2.3 Évolution temporelle d'une variable dynamique

Une variable dynamique  $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ , est une variable qui ne dépend que des variables de l'espace des phases  $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ . Elle ne dépend pas de façon explicite du temps. Sa variation temporelle est liée à la dépendance des variables de phases en fonction du temps. Par conséquent, son évolution temporelle est régie par l'équation suivante :

$$\frac{dA(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{dt} = \sum_{k=1}^N (\dot{\mathbf{r}}_k \cdot \nabla_{\mathbf{r}_k} + \dot{\mathbf{p}}_k \cdot \nabla_{\mathbf{p}_k}) A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = i\mathcal{L}A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N), \quad (2.4)$$

et l'intégration formelle de 2.4 donne :

$$A(t) = \exp(i\mathcal{L}t) A(0). \quad (2.5)$$

Dans cette dernière équation,  $A$  est certes exprimée en fonction de  $t$ , mais cela ne veut pas dire qu'elle dépend de manière explicite du temps. Cette écriture est équivalente à  $A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$ . L'équation 2.5, permet de calculer la valeur de  $A(t)$ , sur une seule trajectoire de l'espace de phases. Pour calculer sa valeur moyenne à un instant  $t$ , nous pouvons utiliser deux formulations [32]. La première dite de *Heisenberg*, elle consiste à sommer sur toutes les trajectoires possibles de l'espace des phases, les valeurs de  $A(t)$ , et de les multiplier par leurs poids statistiques à l'instant  $t = 0$  :

$$\langle A(t) \rangle = \int_{\mathbf{r}^N} \int_{\mathbf{p}^N} A(t) f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, 0) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.6)$$

La deuxième approche dite de *Schrödinger*, qui consiste à sommer sur toutes les valeurs de  $A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$  pondérées par la fonction de distribution en  $(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$  à l'instant  $t$  de l'espace des phases :

$$\langle A(t) \rangle = \int_{\mathbf{r}^N} \int_{\mathbf{p}^N} A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.7)$$

---

5.  $\mathbf{r}_i = \nabla_{\mathbf{p}_i} H$  et  $\mathbf{p}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} H$

## 2.4 Théorie de la réponse linéaire

La théorie de la réponse linéaire [30-33] est utilisée pour le calcul des coefficients de transport d'un système, à partir des fluctuations de ses grandeurs physiques lorsqu'il est dans un état d'équilibre.

Pour obtenir les expressions reliant les coefficients de transport aux fluctuations, on considère un système à  $N$  particules en équilibre à  $t < 0$  avec un thermostat à la température  $T$ , décrit par un hamiltonien  $H_0$  et dont la fonction de distribution s'écrit :

$$f_0 = Z_0^{-1} \exp\left(-\frac{H_0}{k_B T}\right), \quad (2.8)$$

où  $Z_0$  et  $k_B$  sont respectivement, la fonction de partition canonique des  $N$  particules et la constante de Boltzmann. Ce système est ensuite soumis à partir de l'instant  $t = 0$ , à une faible perturbation extérieure  $H_{ext}$ . Cette perturbation s'exprime par un champ extérieur, dépendant du temps  $F(t)$ , qui agit sur la variable dynamique  $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  :

$$H_{ext} = -F(t)A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N). \quad (2.9)$$

Le Hamiltonien du système s'écrit alors pour  $t \geq 0$ , comme :

$$H = H_0 + H_{ext}. \quad (2.10)$$

Cette perturbation conduira le système à quitter son état d'équilibre, autrement dit, sa fonction de distribution s'éloignera faiblement de celle de l'équilibre. Par conséquent, la fonction de distribution hors d'équilibre peut s'exprimer comme la somme de la fonction de distribution à l'équilibre et d'un terme correctif  $\delta f(t)$  dépendant du temps traduisant la perturbation extérieure :

$$f(t) = f_0 + \delta f(t). \quad (2.11)$$

L'évolution de la fonction de distribution à l'équilibre est décrite par l'équation de Liouville suivante :

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = \{H_0, f_0\} = -i\mathcal{L}_0 f_0 = 0. \quad (2.12)$$

Hors-équilibre, l'équation d'évolution devient :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \{H, f\} = -i\mathcal{L}f, \quad (2.13)$$

Comme  $f_0$  est indépendante du temps, la variation temporelle de  $f(t)$  ne dépend que de la variation temporelle de  $\delta f(t)$ . En portant 2.10 et 2.11 dans 2.13 et en considérant la perturbation faible, l'équation d'évolution en  $\delta f$  s'écrit :

$$\frac{\partial \delta f}{\partial t} = -i\mathcal{L}_0 \delta f - F(t) \{A, f_0\}. \quad (2.14)$$

En remplaçant  $f_0$  par l'expression donnée en 2.8 on obtient :

$$\frac{\partial \delta f}{\partial t} = -i\mathcal{L}_0 \delta f + i(k_B T)^{-1} F(t) f_0 \mathcal{L}_0 A. \quad (2.15)$$

L'intégration de cette dernière équation, permet d'obtenir la fonction de distribution hors d'équilibre :

$$f(t) = f_0 + \frac{f_0}{k_B T} \int_0^t F(t') \exp[-i\mathcal{L}_0(t-t')] (i\mathcal{L}_0 A) dt'. \quad (2.16)$$

La valeur moyenne d'une variable dynamique  $B$  quelconque s'écrit alors <sup>6</sup> :

$$\langle B(t) \rangle = \int_{\mathbf{r}^N} \int_{\mathbf{p}^N} (f_0 + \delta f(t)) B(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (2.17)$$

L'équation 2.17 peut s'écrire [31, 33] :

$$\langle B(t) \rangle = \langle B(t) \rangle_0 + \int_{-\infty}^t F(t') G_{\dot{A}_0 B_0}(t-t') dt' \quad (2.18)$$

En effectuant le changement de variable  $\tau = t - t'$ , on obtient la *formule de Kubo* [34] :

$$\langle B(t) \rangle = \langle B(t) \rangle_0 + \int_0^{+\infty} F(t-\tau) G_{\dot{A}_0 B_0}(\tau) d\tau \quad (2.19)$$

où  $G_{\dot{A}_0 B_0}$  représente la *fonction de corrélation* <sup>7</sup> :

$$G_{\dot{A}_0 B_0}(\tau) = (k_B T)^{-1} \left\langle \dot{A}_0(0) B_0(\tau) \right\rangle_0. \quad (2.20)$$

Les équations 2.19 et 2.20 montrent que la valeur moyenne de  $B$  ne dépend que de l'évolution des variables dynamiques  $A$  et  $B$  à l'équilibre, de la fonction de distribution d'équilibre ( $f_0$ ) et du champ perturbatif  $F(t)$ .

La réponse linéaire d'une variable dynamique, soumise à une perturbation extérieure, est déterminée à partir de ses fluctuations à l'équilibre.

La transformée de Fourier appliquée à la relation 2.19 donne <sup>8</sup> :

$$\langle \delta B(\omega) \rangle = \chi_{AB}(\omega) F(\omega), \quad (2.21)$$

où :

$$\chi_{AB}(\omega) = \int_0^{\infty} G_{AB}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau. \quad (2.22)$$

est la *susceptibilité générale*, appelée aussi *relation de Green-Kubo*.

Par exemple, cette susceptibilité générale correspond à la susceptibilité électrique  $\chi_{el}$  dans le cas de la réponse linéaire d'un système diélectrique de polarisation  $\mathbf{P}(\mathbf{r}^N)$

6.  $\langle X(t) \rangle = \int_{\mathbf{r}^N} \int_{\mathbf{p}^N} f(t) X(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$  et  $\langle X(t) \rangle_0 = \int_{\mathbf{r}^N} \int_{\mathbf{p}^N} f_0(t) X(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ .

7.  $X_0(t) = \exp(i\mathcal{L}_0 t) X(0)$  et  $\dot{X}(t) = \frac{dX}{dt}$ .

8.  $\langle \delta B(t) \rangle = \langle B(t) \rangle - \langle B(t) \rangle_0$

soumis à un champ électrique  $\mathbf{E}(t)$ . Dans ce cas, le Hamiltonien dû à la présence du champ électrique s'écrit :

$$H_{pert} = -\mathbf{P}(\mathbf{r}^N) \cdot \mathbf{E}(t). \quad (2.23)$$

À partir de la relation 2.22, l'expression de la susceptibilité électrique s'écrit :

$$\chi_{el} = \frac{\chi_{\dot{P}P}(\omega)}{\epsilon_0} = -\frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \langle \dot{\mathbf{P}}_0(t) \mathbf{P}_0(0) \rangle_0 \exp(-i\omega t) dt \quad (2.24)$$

$$= -\frac{1}{k_B T} \int_0^\infty \frac{d}{dt} \langle \mathbf{P}_0(t) \mathbf{P}_0(0) \rangle_0 \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.25)$$

Comme nous pouvons le voir, la susceptibilité électrique peut être calculée grâce à la fonction d'autocorrélation de la polarisation à l'équilibre.

Cependant, dans notre travail, nous nous intéressons au calcul de la conductivité thermique qui décrit la réponse du système soumis à un gradient de température, et donc la perturbation ne peut pas s'exprimer sous la forme d'un champ qui s'applique sur une variable dynamique (relation 2.9), car la température est une grandeur statistique. Par conséquent, l'application directe de la formule de Kubo, décrite par l'équation 2.19, n'est pas envisageable. Le paragraphe 2.7 présentera un des modèles existant dans la littérature, permettant de contourner ce problème, afin d'obtenir la conductivité thermique dans le cas de la théorie de la réponse linéaire.

## 2.5 Relation linéaire entre affinités et flux

On appelle *affinité*, toute force généralisée qui pilote le processus de retour à l'équilibre. Autrement dit, l'affinité peut être une perturbation extérieure au système, tels que le champ électrique, champ magnétique ou une inhomogénéité d'une grandeur thermodynamique intensive, telles que la température et la concentration. Par conséquent, lorsqu'un système en équilibre est soumis à une ou plusieurs affinités, ce système quitte son état d'équilibre, et tend à revenir vers un nouvel état d'équilibre, tout en créant des *flux* d'échanges de grandeurs extensives. Dans le cas où ces affinités sont faibles, la réponse du système peut s'exprimer comme une combinaison linéaire des affinités [33, 35, 36] :

$$\mathbf{J}_i = \sum_j L_{ij} \mathbf{X}_j, \quad (2.26)$$

où  $\mathbf{J}_i$  est un des flux créé par les affinités  $\mathbf{X}_j$ , et les coefficients de proportionnalité  $L_{ij}$  sont appelés *coefficients cinétiques*. Signalons au passage que la formule 2.26 est établie, dans le cas où l'hypothèse de l'équilibre local est satisfaite. Il est à noter que les flux  $\mathbf{J}_i$  sont connectés aux différents types d'affinités  $\mathbf{X}_i$ , cependant

pour un système isotrope, tous les coefficients  $L_{ij}$  sont des scalaires. Aussi, un flux  $\mathbf{J}_i$  ne peut être connecté qu'aux affinités qui possèdent le même ordre tensoriel que le flux. Les coefficients cinétiques sont classés en deux groupes, ceux qui ont les mêmes indices  $i = j$  qui traduisent les effets directs, comme par exemple, le phénomène de conductivité thermique, et ceux qui ont des indices différents ( $i \neq j$ ) qui traduisent les effets indirects, comme l'effet Soret. Les couples affinité-flux ( $\mathbf{J}_i, \mathbf{X}_i$ ) qui définissent les effets directes, sont définis à partir de l'expression de la production d'entropie du second principe de la thermodynamique [33, 35] :

$$\sigma = \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i. \quad (2.27)$$

Dans le cas de notre étude, on s'intéresse aux phénomènes de transport de la chaleur dans les nanofluides. On cherche particulièrement, à déterminer la réponse de nanofluides en présence d'un gradient de température. Comme les nanofluides sont constitués d'au moins de deux espèces chimiques (le fluide et les nanoparticules), notre système est soumis donc, à  $n_{sp} + 1$  affinités où  $n_{sp}$  est égal au nombre d'espèces chimiques. La première affinité est le gradient de température  $\nabla T$ , et les  $n_{sp}$  autres, sont les gradients de potentiel chimique de chaque espèce chimique. Le transport est donc décrit par les relations phénoménologiques suivantes :

$$\mathbf{J}'_H = -L_{HH} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{s=1}^{n_{sp}} L_{Hs} \frac{[\nabla(\mu_s)]_T}{T} \quad (2.28)$$

$$\mathbf{J}_s = - \sum_{s'=1}^{n_{sp}} L_{ss'} \frac{[\nabla(\mu_{s'})]_T}{T} - L_{sH} \frac{\nabla T}{T^2} \quad (2.29)$$

où  $\mathbf{J}_s$  est le flux de diffusion de masse de l'espèce  $s$  et  $\mathbf{J}'_H$  désigne le *flux de chaleur de conduction* donné par l'expression suivante :

$$\mathbf{J}'_H = \mathbf{J}_H - \sum_{s=1}^{n_{sp}} h_s \mathbf{J}_s. \quad (2.30)$$

$\mathbf{J}'_H$  est la différence entre le flux de chaleur total du système  $\mathbf{J}_H$ , et le flux de chaleur induit par la diffusion de masse  $\sum_{s=1}^{n_{sp}} h_s \mathbf{J}_s$ , où  $h_s$  étant l'enthalpie partielle de l'espèce  $s$ .

Les effets directs de ce système sont la conduction thermique et la diffusion de masse, qui sont respectivement décrits par les coefficients  $L_{HH}$  et  $L_{ss}$ . La conductivité thermique étant proportionnelle au coefficient cinétique  $L_{HH}$  :

$$\lambda = \frac{L_{HH}}{T^2} \quad (2.31)$$

et le coefficient de diffusion de l'espèce  $s$  est proportionnel à  $L_{ss}$ .

## 2.6 Flux microscopiques

Pour déterminer les expressions des flux à l'échelle microscopique, nous allons utiliser la méthode d'*Ivring et Kirkwood* [37]. Cette méthode consiste à développer les équations de conservations, de masse, de quantité de mouvement et d'énergie à partir de l'équation de Liouville (eq.2.4), et de les comparer aux équations de conservation macroscopique afin de faire correspondre chacun des termes microscopiques à son équivalent macroscopique.

Pour cela, on commence d'abord par définir l'expression de la densité de masse,  $\rho_s$ , pour chaque espèce  $s$  [33, 37] :

$$\rho_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^{N_s} m_s \delta(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}), \quad (2.32)$$

où  $N_s$  et  $m_s$  sont respectivement le nombre d'atomes et la masse de chaque atome d'espèce  $s$  et celle de la densité d'énergie :

$$e(\mathbf{r}, t) = \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_s} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N U(r_{ij}) \right) \delta(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}), \quad (2.33)$$

où  $N$  et  $U(r_{ij})$  sont respectivement le nombre d'atomes du système, et le potentiel d'interaction entre les atomes  $i$  et  $j$ <sup>9</sup>.  $\delta(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r})$  est la fonction de Dirac utilisée pour localiser une particule dans un volume élémentaire  $d\mathbf{r}$ <sup>10</sup> centré en  $\mathbf{r}$ , très petit à l'échelle macroscopique mais suffisamment grand pour contenir à chaque instant  $t$  au moins une particule.

On applique maintenant l'équation 2.4 à la densité de masse de chaque espèce et à la densité d'énergie. L'Hamiltonien du système étudié s'écrit comme la somme des énergies cinétiques de toutes les particules du système et de l'énergie potentielle d'interaction :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_s} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N U(r_{ij}). \quad (2.34)$$

L'équation de conservation de la densité de masse microscopique de l'espèce  $s$  s'écrit alors :

$$\frac{d\rho_s}{dt} = -\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}_s \quad (2.35)$$

avec :

$$\mathbf{j}_s = \sum_{i=1}^{N_s} \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}). \quad (2.36)$$

9. Ici on se limite à l'interaction de paire, car comme nous le verrons dans le chapitre suivant, nous allons utiliser que ce type de potentiel, à savoir les potentiels de Lennard-Jones et EAM.

10. A ne pas confondre avec l'élément de volume qui définit le sous-système où l'équilibre local est respecté (paragraphe 2.5). Ici, cet élément de volume est plus petit que le sous-système.

est le flux de diffusion de masse d'espèce  $s$ . L'équation de conservation microscopique de la densité d'énergie est donnée :

$$\frac{de}{dt} = -\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}_e \quad (2.37)$$

avec :

$$\mathbf{j}_e = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_s} \frac{\mathbf{p}_i}{m_s} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N (\mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} + U(r_{ij}) \mathbf{l}) \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m_s} \right] \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \quad (2.38)$$

est le flux d'énergie et  $\mathbf{F}_{ij}$  est la force d'interaction entre l'atome  $i$  et  $j$ ,  $\mathbf{l}$  désigne la matrice identité. Pour trouver les équations de conservation des grandeurs macroscopiques à partir des équations de conservation des grandeurs microscopiques (eq.2.35 et eq.2.37), on effectue des moyennes d'ensemble (eq.2.6) sur ces dernières. En comparant les équations obtenues aux équations de conservation des grandeurs macroscopique d'un système qui possède une vitesse d'entraînement nulle [35], on trouve que le flux de diffusion macroscopique  $\mathbf{J}_i$  est égal à  $\langle \mathbf{j}_s \rangle$  et que le flux de chaleur total macroscopique  $\mathbf{J}_H$  est égal à  $\langle \mathbf{j}_e \rangle$ . On en déduit que  $\mathbf{j}_s$  et  $\mathbf{j}_e$  représentent respectivement le flux de diffusion et le flux de chaleur total microscopique. A partir de l'expression 2.30, on en déduit que le flux de chaleur de conduction microscopique s'écrit :

$$\mathbf{j}_h = \mathbf{j}_e - \sum_{s=1}^{n_s} h_s \mathbf{j}_s. \quad (2.39)$$

## 2.7 Relation de Green-Kubo pour la conductivité thermique

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.4, la formule de Kubo ne peut s'appliquer directement que lorsque l'affinité est un gradient de température. Pour contourner ce problème, plusieurs méthodes ont été développées au fil des années [38], qui ont permis de trouver une relation reliant la conductivité thermique aux fluctuations d'un système à l'équilibre. Toutes ces méthodes, conduisent à une même expression de la conductivité thermique. Cependant, de notre point de vue, la méthode la plus pédagogique est celle de Mori [33, 39], car elle donne une expression de la perturbation induite par le gradient de température sous forme d'une partie du hamiltonien. De plus, cette méthode met en évidence dans son développement, l'hypothèse de l'équilibre local qui est un critère nécessaire à la validité des relations linéaires entre flux et affinités (paragraphe 2.5).

Dans un système hors d'équilibre, soumis à un gradient de température, on considère un élément de volume  $V$ , dont l'équilibre local est vérifié. Ce volume élémentaire

est considéré comme un sous-système en équilibre, qui échange de la chaleur et de la matière avec le reste du système constituant ainsi un réservoir. La fonction de distribution d'équilibre dans cet ensemble grand canonique s'écrit :

$$f_0 = Z_0^{-1} \exp \left( - \int_V \frac{1}{k_B T(\mathbf{r})} \left( e(\mathbf{r}) - \sum_s \mu_s(\mathbf{r}) \rho_s(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \right) \quad (2.40)$$

où  $Z_0$  est la grande fonction de partition. La variation de température est prise en considération grâce à la dépendance de  $T$  par rapport à la position  $\mathbf{r}$ .  $\mu_s$  est le potentiel chimique de l'espèce  $s$ ,  $\rho_s(\mathbf{r})$  et  $e(\mathbf{r})$  sont respectivement la densité de masse de l'espèce  $s$  et l'énergie interne à la position  $\mathbf{r}$  (voir équations 2.32 et 2.33). Pour une échelle de temps assez petite, on peut considérer que le nombre de particules dans le sous-système reste constant, cela voudra dire que la fonction de distribution (eq.2.40) peut être considérée comme étant une fonction de distribution canonique car elle perd sa dépendance en fonction du nombre de particules.  $f_0$  peut être réécrite de telle façon que la dépendance spatiale de la température s'écrive sous forme d'un terme perturbatif dans le Hamiltonien :

$$f_0 = Z_0^{-1} \exp \left( - \frac{1}{k_B T_0} \left( H - \sum_s \mu_s N_s + H_{pert} \right) \right) \quad (2.41)$$

où  $H_{pert} = F(t)R$ , avec  $F(t)$  sera égale à 1 et  $R$  est équivalent de la variable dynamique  $A$  de l'équation 2.9 qui s'exprime par :

$$R = -H + \sum_s \mu_s N_s + \int_V \frac{T_0}{T(\mathbf{r})} \left( e(\mathbf{r}) - \sum_s \mu_s(\mathbf{r}) \rho_s(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}. \quad (2.42)$$

Avec  $H$ ,  $\mu_s$  et  $N_s$  sont respectivement le Hamiltonien, le potentiel chimique et le nombre moyen de particules de l'espèce  $s$  du sous-système lorsque le système est à l'équilibre (la température  $T_0$  est uniforme dans le système). Pour calculer la variation temporel de  $R$ , on utilise l'équation 2.4 :

$$\dot{R} = \frac{dR}{dt} = \int_V \frac{T_0}{T(\mathbf{r})} \left( \dot{e}(\mathbf{r}) - \sum_s \mu_s(\mathbf{r}) \dot{\rho}_s(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

$$= - \int_V \frac{T_0}{T(\mathbf{r})} \left( \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}_e - \sum_s \mu_s \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}_s \right) d\mathbf{r} \quad (2.44)$$

Après quelques opérations et en négligeant les termes quadratiques, on aura au final l'expression suivante [33, 39] :

$$\dot{R} = \int_V \left( \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{X}_T + \sum_s \mathbf{j}_s \cdot \mathbf{X}_s \right) d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

où :

$$\mathbf{X}_T = -\frac{\nabla_{\mathbf{r}}T(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})} \quad (2.46)$$

$$\mathbf{X}_s = -\frac{T_0}{T(\mathbf{r})} [\nabla(\mu_s)]_T \quad (2.47)$$

représentent les affinités décrites dans le paragraphe 2.5.

A partir de la relation 2.19, nous pouvons déterminer la valeur moyenne de n'importe quel flux par :

$$\langle \mathbf{j}_x \rangle = \int_0^\infty G_{\dot{R}\mathbf{j}_x}(\tau) d\tau. \quad (2.48)$$

Lorsque les affinités restent invariantes dans l'espace et le temps à l'intérieur du sous-système, le flux de chaleur de conduction s'écrit comme suit [33, 39] :

$$\langle \mathbf{j}_h \rangle = -\frac{1}{Vk_B T_0} \left( \int_0^\infty \langle \mathcal{J}_h(0) \mathcal{J}_h(\tau) \rangle_0 d\tau \right) \cdot \mathbf{X}_T - \sum_s \frac{1}{Vk_B T_0} \left( \int_0^\infty \langle \mathcal{J}_s(0) \mathcal{J}_h(\tau) \rangle_0 d\tau \right) \cdot \mathbf{X}_s \quad (2.49)$$

où :

$$\mathcal{J}_x = \int_V \mathbf{j}_x d\mathbf{r}. \quad (2.50)$$

En comparant les expressions 2.49 et 2.28, on détermine l'expression de la conductivité thermique de Green-Kubo suivante :

$$\lambda = \frac{1}{Vk_B T_0^2} \int_0^\infty \langle \mathcal{J}_h(0) \mathcal{J}_h(\tau) \rangle_0 d\tau \quad (2.51)$$

La conductivité thermique n'est autre que l'intégrale temporelle de la *fonction d'autocorrélation du flux de chaleur de conduction* (HACF) <sup>11</sup>.

## 2.8 Fonction d'autocorrélation des vitesses

L'étude du comportement dynamique des atomes d'un système, peut être réalisée par la méthode de simulation de dynamique moléculaire, qui utilise le calcul de la fonction d'autocorrélation des vitesses (VACF) <sup>12</sup> d'une particule donnée par :

$$C_{vv}(t) = \langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle, \quad (2.52)$$

où  $\mathbf{v}_i(t)$  est la vitesse à l'instant  $t$  d'une particule  $i$  donnée.  $C_{vv}(t)$  permet de calculer le coefficient d'auto-diffusion d'une particule et la densité de mode de vibration dans les structures dynamiques dans l'approximation harmonique [40, 41].  $C_{vv}(t)$  est aussi utilisé pour déterminer l'état physique d'un système, en particulier au delà du point critique [42, 43].

11. Heat flux AutoCorrelation Function

12. Velocity AutoCorrelation Function

### 2.8.1 Coefficient d'auto-diffusion

Le coefficient d'auto-diffusion d'une particule  $i$  se calcule via la relation de la diffusion d'Einstein [40, 41, 44] :

$$D = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle}{6t}, \quad (2.53)$$

où  $\mathbf{r}_i(t)$  est la position de la particule  $i$  à l'instant  $t$ , qui peut être reliée à la fonction d'autocorrélation de la vitesse par le biais de cette intégrale :

$$\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) = \int_0^t \mathbf{v}_i(t') dt', \quad (2.54)$$

le coefficient d'auto-diffusion s'écrit alors :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle dt'. \quad (2.55)$$

On remarque que  $D$  est proportionnel à la transformée de Fourier de la VACF lorsque la fréquence  $\omega \rightarrow 0$ .

### 2.8.2 Densité des modes de vibration

Dans le cas où une particule oscille de façon harmonique autour de sa position d'équilibre  $\mathbf{r}_i(0)$ , avec une fréquence  $\omega_0$ , sa position, sa vitesse et sa fonction d'autocorrélation de la vitesse sont exprimées respectivement par les expressions suivantes :

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(0) e^{i\omega_0 t}, \quad (2.56)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i(0) e^{i\omega_0 t}, \quad (2.57)$$

$$\langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle = \langle v_i(0)^2 \rangle e^{i\omega_0 t} \quad (2.58)$$

$$= \frac{k_B T}{m} e^{i\omega_0 t}. \quad (2.59)$$

Si  $g(\omega)$  est la distribution des modes propres de vibration dans un réseau cristallin, alors, l'équation 2.59 devient :

$$\langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty e^{i\omega t} g(\omega) d\omega \quad (2.60)$$

Cette expression montre que pour un système dynamique, la transformée de Fourier de la VACF est proportionnelle à la fonction de distribution des phonons  $g(\omega)$ .

## 2.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la conductivité thermique peut être calculée à partir de la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur à l'équilibre. De même, il a été montré que le flux de chaleur peut être calculé facilement à partir des positions et des vitesses de toutes les particules du sous-système où l'hypothèse de l'équilibre local est vérifiée. Pour ces raisons, afin de calculer la conductivité thermique des systèmes complexes, tels que les nanofluides, nous avons proposé dans ce travail de thèse d'utiliser la méthode de simulation de dynamique moléculaire. Le choix de cette méthode de simulation qui permet d'accéder aux positions et vitesses des particules à chaque instant, est également motivé par sa simplicité de mise en œuvre où le potentiel d'interaction joue le rôle d'un paramètre.



# Chapitre 3

## Calcul de la conductivité thermique

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>27</b>
<b>3.2</b>	<b>Méthode de calcul de la conductivité thermique</b>	<b>28</b>
<b>3.3</b>	<b>Potentiel d'interaction</b>	<b>29</b>
<b>3.4</b>	<b>Description des simulations</b>	<b>30</b>
<b>3.5</b>	<b>Calcul de la conductivité thermique de nanofluides Cu/Ar</b>	<b>33</b>
3.5.1	Conductivité thermique de l'argon liquide	33
3.5.2	Variation de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique des NPs de Cu	33
3.5.3	Influence de la mouillabilité des NPs sur la conductivité thermique des NFs	34
<b>3.6</b>	<b>Densité du fluide autour des NPs</b>	<b>34</b>
<b>3.7</b>	<b>Comportement dynamique du fluide et des NPs</b>	<b>37</b>
3.7.1	En fonction de la fraction volumique des NPs	37
3.7.2	En fonction de la mouillabilité des NPs	41
<b>3.8</b>	<b>Fonctions d'autocorrélation du flux de chaleur</b>	<b>43</b>
<b>3.9</b>	<b>Conclusion</b>	<b>46</b>

---

### 3.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de la conductivité thermique de nanofluides constitués d'argon (Ar) à l'état liquide et de nanoparticules (NPs) de cuivre. Il sera ainsi décrit et analysé l'influence de la concentration des NPs sur la conductivité thermique du nanofluide. Aussi, parmi les phénomènes pouvant être à l'origine de l'amélioration de la conductivité thermique (CT) de nanofluides, est la couche de fluide

nanométrique qui se situe à l'interface fluide-NPs. Dans ce contexte, nous décrirons ici l'influence de la mouillabilité des NPs sur la CT. Ensuite, nous effectuerons une étude approfondie du comportement dynamique des atomes constituant cette couche nanométrique.

Il est à noter que les NPs du système étudié sont constituées de cuivre, par conséquent la plus grande contribution à la CT des NPs provient des électrons de conduction. Cependant, comme la dynamique moléculaire classique ne prend pas en considération la dynamique des électrons, on s'attendra à ce que la CT du système calculée soit sous-estimée. Néanmoins, comme l'argon liquide est un isolant électrique, les électrons de conduction du cuivre sont confinés à l'intérieur des NPs. Étant données la faible concentration et la petite taille des NPs, la contribution des électrons de conduction du cuivre peut être négligée dans le calcul de la CT du nanofluide.

### 3.2 Méthode de calcul de la conductivité thermique

Dans le chapitre 2, nous avons montré que la CT est égale à l'intégrale temporelle de la fonction d'autocorrection du flux de chaleur de conduction (HACF)<sup>1</sup>. Pour un système isotrope, la CT est une grandeur scalaire qui s'écrit comme suit :

$$\lambda = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathcal{J}_h(t) \cdot \mathcal{J}_h(0) \rangle dt \quad (3.1)$$

où  $C_{hh} = \langle \mathcal{J}_h(t) \cdot \mathcal{J}_h(0) \rangle$  est la HACF. Le flux de chaleur<sup>2</sup>  $\mathcal{J}_h$  est exprimé dans la relation 2.50 comme étant l'intégrale du flux de chaleur microscopique sur tout le volume  $V$  du sous système. Dans le cas notre étude, ce flux de chaleur s'écrit comme la somme des flux de chaleur microscopique sur l'ensemble des volumes élémentaires contenus dans le sous système. Il s'exprime alors par :

$$\mathcal{J}_h = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_s v_i^2 \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1 \neq i}^N (\phi(r_{ij}) \mathbf{l} + \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij}) \cdot \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N h_s \mathbf{v}_i \quad (3.2)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes du sous système.

L'enthalpie partielle  $h_s$  est calculée à partir de [14, 45] :

$$h_s = \frac{1}{N_s} \left( \sum_i^{N_s} \langle m_s v_i^2 \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^{N_s} \sum_{j \neq i}^N \langle \phi(r_{ij}) \rangle + \langle \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \rangle \right) \quad (3.3)$$

où  $N_s$  est le nombre d'atomes de l'espèce  $s$  du sous système.

1. Heat flux AutoCorrection function

2. On désignera par *flux de chaleur*, le flux de chaleur de conduction

Pour calculer les valeurs moyennes, nous avons besoin des fonctions de distribution qui sont malheureusement inaccessibles à partir de la dynamique moléculaire. Pour cela, l'*hypothèse ergodique* qui stipule que la moyenne temporelle est égale à la moyenne d'ensemble statistique [30, 31, 46] est utilisée. Cette hypothèse s'écrit<sup>3</sup> :

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt. \quad (3.4)$$

Par conséquent, la fonction de corrélation s'écrit :

$$C_{AB}(\tau) = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t)B(t + \tau) dt. \quad (3.5)$$

Pour information, le lecteur trouvera le détail de la discrétisation de ces deux quantités en appendice B.

### 3.3 Potentiel d'interaction

Pour décrire l'interaction Ar-Ar et l'interaction Ar-Cu, le potentiel de *Lennard-Jones* (L-J) donné par :

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.6)$$

est utilisé. Ce potentiel comprend deux termes, un terme répulsif en puissance 12 dominant à courte distance, un terme attractif en puissance 6 dominant à longue distance. Le premier terme représente la répulsion de Pauli entre les électrons, qui empêche l'interpénétration mutuelle des nuages électroniques de deux atomes. Le deuxième terme représente l'interaction de Van der Waals. Ce potentiel a l'avantage d'être facile à implémenter dans un code de dynamique moléculaire, puisqu'il présente une expression analytique définie et facile à dériver et qui nécessite donc des ressources de calcul très réduites. De plus, ce potentiel ne dépend que deux paramètres ( $\epsilon$  et  $\sigma$ ), ce qui permet de passer aisément d'un type d'interaction à un autre. Il est à noter, que même avec une aussi grande simplicité, le potentiel de Lennard-Jones reproduit convenablement les propriétés thermodynamiques de l'argon [47-50].

Pour l'interaction Cu-Cu, notre choix s'est porté sur le potentiel d'interaction EAM<sup>4</sup> [51, 52], qui exprime l'énergie potentielle d'un atome  $i$  donné par :

$$E_i = F \left( \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} u(r_{ij}). \quad (3.7)$$

3. On désigne par  $\langle x \rangle$  la *moyenne d'ensemble statistique*, et par  $\bar{x}$  la *moyenne temporelle*.

4. Embedded Atom Method.

Ce potentiel est spécialement adapté aux métaux, car il prend en considération l'interaction entre les atomes du métal et les électrons de conduction. Il est composé de deux termes, le premier décrit l'interaction d'un atome métallique  $i$  avec le nuage d'électrons créé par tous ses atomes voisins dont la densité des électrons est exprimée par  $\sum_{j \neq i} \rho(r_{ij})$ . Le second, est un terme d'interaction de paire entre deux atomes métalliques (voir figure 3.1).

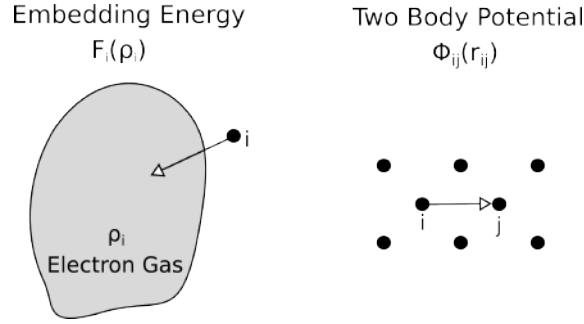


FIGURE 3.1 – Schéma descriptif des interactions décrites par le potentiel EAM.

Dans notre étude, les paramètres du potentiel de L-J considérés sont  $\epsilon_{Ar-Ar} = 1.67 \times 10^{-21}$  J et  $\sigma_{Ar-Ar} = 0.3405$  nm [50, 53]. En ce qui concerne l'interaction Ar-Cu, l'absence dans la littérature de valeurs des paramètres L-J, nous a conduit à utiliser la règle des mélanges de Lorentz-Berthelot [14, 45, 53, 54] :

$$\sigma_{A-B} = \frac{\sigma_{A-A} + \sigma_{B-B}}{2} \quad (3.8)$$

$$\epsilon_{A-B} = \sqrt{\epsilon_{A-A}\epsilon_{B-B}}. \quad (3.9)$$

En considérant les paramètres L-J pour l'interaction Cu-Cu<sup>5</sup> tels que :  $\epsilon_{Cu-Cu} = 65.62 \times 10^{-21}$  J et  $\sigma_{Cu-Cu} = 0.2337$  nm [54], on en déduit :  $\epsilon_{Ar-Cu} = 1.041 \times 10^{-21}$  J et  $\sigma_{Ar-Cu} = 0.2872$  nm. Dans toutes nos simulations, une distance de coupure  $r_{cut} = 2.8\sigma_{Ar-Cu}$  est considérée pour le potentiel de L-J. Pour les paramètres du potentiel EAM de l'interaction Cu-Cu, ils correspondent à ceux des références [55, 56].

### 3.4 Description des simulations

Nous considérons dans nos simulations, un sous-système représenté par une boîte cubique de volume  $V$  où l'équilibre locale est vérifié. Nous imposons à cette boîte des conditions aux limites périodiques afin de considérer la présence de sous-systèmes

<sup>5</sup>. Paramètres utilisés pour calculer les paramètres de l'interaction Ar-Cu.

voisins. Nous remplissons cette boîte par des atomes d’argon dont la structure cristalline est cubique à faces centrés (CFC) et de densité égale à  $1418 \text{ kg/m}^3$ . Pour incorporer les NPs de cuivre dans cette boîte, nous définissons à l’intérieur de cette boîte, 8 sphères de diamètre  $d$  en évitant leur recouvrement. Ensuite, tous les atomes d’Ar situés dans ces sphères seront supprimés. Au final, toutes ces sphères vides vont être remplies par des atomes de Cu disposés dans une structure cristalline CFC avec une densité de  $8950 \text{ kg/m}^3$  (voir figure 3.3). La fraction volumique  $\phi$  des NPs est

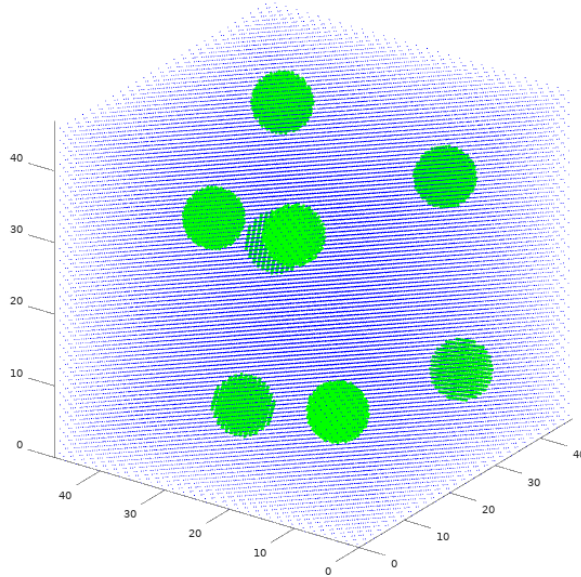


FIGURE 3.2 – Exemple de disposition initiale des atomes d’Ar (en bleu) et des atomes de Cu (en vert).

contrôlée par la variation du volume initial de la boîte tout en gardant le nombre et le diamètre des NPs constants. Des tests de convergence ont été effectués et ont montré que pour le domaine  $\phi = [0\%, 6.0\%]$ , un minimum de 8 NPs est nécessaire pour que les simulations s’effectuent sans corrélation artificielle induite par les conditions aux limites périodiques [57].

Nous démarrons la simulation par une première étape dite d’équilibrage dans l’ensemble NVT<sup>6</sup>, qui consiste à équilibrer le système à une température  $T = 86 \text{ K}$  sur une durée de  $10^5$  pas de temps. Cette étape s’effectue grâce à la méthode dite de chaîne de thermostats de Nosé-Hoover [27, 58]. Celle-ci est suivie d’une seconde étape d’équilibre, mais cette fois-ci, dans l’ensemble NPT<sup>7</sup> sur une durée de  $3 \times 10^5$  pas de temps, afin de stabiliser le système toujours à la température  $T = 86 \text{ K}$  et

6. N (Nombre d’atome), V (Volume) et T (Température) constantes.

7. N (Nombre d’atome), P (Pression) et T (Température) constantes.

à la pression  $P = 1$  atm, et ce en utilisant le barostat de Matryna *et al.* [27, 59, 60]. Afin que le système oublie l'effet du barostat, nous rajoutons une autre étape d'équilibre d'une durée de  $10^5$  pas de temps dans l'ensemble NVT, suivie d'une dernière étape d'équilibre d'une durée de  $10^5$  pas de temps dans l'ensemble NVE<sup>8</sup> afin que le système oublie l'effet du thermostat. Au final, le calcul et l'enregistrement des grandeurs nécessaires au calcul des coefficients de transport, et des grandeurs thermodynamiques s'effectuent dans l'ensemble NVE sur une durée de  $10^6$  pas de temps. Dans toutes les simulations, le pas de temps est choisi égal à  $\delta t = 2$  fs. Tous les coefficients de transport et les grandeurs thermodynamiques calculés sont moyennés sur 12 lancements indépendants, qui ont des positions et des vitesses initiales différentes, pour avoir un meilleur échantillonnage de trajectoires dans l'espace des phases.

Même si le calcul des grandeurs s'effectue dans l'ensemble NVE, le système reste toujours dans l'ensemble canonique, car les conditions aux limites périodiques permettent au sous-système de récupérer toute la chaleur qu'il perd sur une des faces qui le délimite, et la récupère sur la face opposée permettant ainsi de garder la température constante<sup>9</sup>.

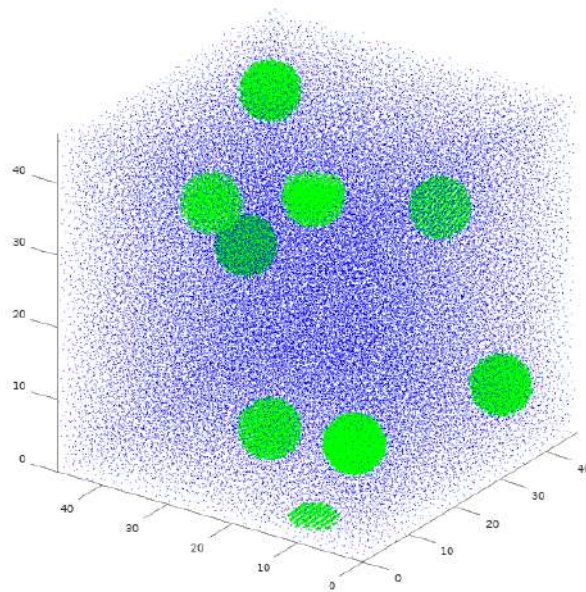


FIGURE 3.3 – Exemple de disposition finale des atomes d'Ar (en bleu) et des atomes de Cu (en vert).

8. N (Nombre d'atome), V (Volume) et E (Énergie) constantes.

9. Après un certain laps de temps, il va y avoir un léger changement de température mais il est dû aux erreurs induites par la discrétisation des équations de mouvement.

## 3.5 Calcul de la conductivité thermique de nano-fluides Cu/Ar

### 3.5.1 Conductivité thermique de l'argon liquide

Pour tester et valider notre programme, nous avons calculé la CT de l'argon liquide à la température et à la pression données dans le paragraphe 3.4 ( $T = 86$  K et  $P = 1$  atm). La valeur trouvée de CT est de  $0.114$  W/m·K, valeur proche de celle obtenue expérimentalement ( $0.121$  W/m·K) au point normal d'ébullition ( $T = 87$  K et  $P = 1$  atm) [61].

### 3.5.2 Variation de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique des NPs de Cu

La figure 3.4 montre la variation de la CT effective des NFs Cu/Ar en fonction de la fraction volumique  $\phi$ . Nous observons que la présence de NPs de Cu dans le liquide d'argon induit une augmentation importante de la CT, qui est de 32.5 % pour  $\phi = 2.0\%$ . La CT augmente de manière linéaire en fonction de  $\phi$ , tendance déjà observée aussi bien dans des travaux théoriques [14, 15, 53, 57] qu'expérimentaux [8, 62].

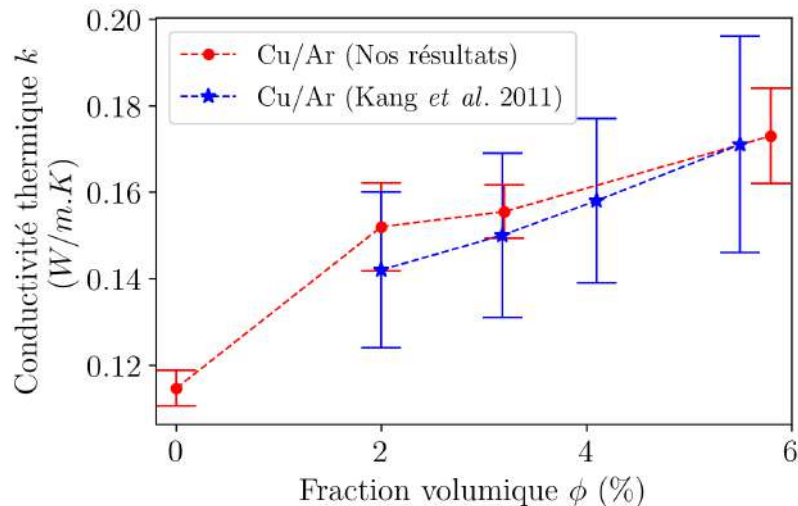


FIGURE 3.4 – Variation de la conductivité thermique effective  $k$  de NFs Cu/Ar en fonction de la fraction volumique  $\phi$  et comparée aux résultats théoriques de la référence [53].

### 3.5.3 Influence de la mouillabilité des NPs sur la conductivité thermique des NFs

Afin de contrôler la mouillabilité des NPs, nous avons modifié le potentiel d'interaction Cu-Ar, en multipliant le terme attractif du potentiel de Lennard-Jones par un facteur  $c$ , appelé paramètre de mouillabilité [63] :

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - c \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.10)$$

Pour  $c = 1$ , nous avons une mouillabilité normale du cuivre, lorsque  $c > 1$  (respectivement  $c < 1$ ) nous obtenons une plus forte (respectivement plus faible) mouillabilité que celle obtenue pour  $c = 1$ .

La figure 3.5 représente la variation de la CT en fonction du paramètre de mouillabilité  $c$  pour différentes tailles de NPs. Elle montre que la CT augmente en fonction de la mouillabilité pour toutes les tailles de NPs considérées. Ce qui est en accord avec les résultats de la référence [15]. Nous remarquons aussi, pour  $c$  compris entre 0.8 et 1.0, une forte augmentation de la CT et ce pour les NPs de diamètre 2.70 nm. Par contre, pour les NPs de 3.22 nm et de 4.29 nm de diamètres, l'augmentation est plutôt linéaire. Ce changement de comportement, en fonction de la taille des NPs, sera expliqué dans l'étude des spectres des fonctions d'autocorrélation des vitesses, et de ceux du flux de chaleur (voir les paragraphes 3.7 et 3.8). Nous observons aussi que pour de faibles mouillabilités ( $c \leq 1.0$ ), la CT augmente en fonction de la taille des NPs, mais lorsque  $c$  devient supérieur à 1.0, cette tendance s'inverse.

## 3.6 Densité du fluide autour des NPs

Pour étudier le comportement du fluide autour des NPs, nous nous sommes d'abord focalisés sur la variation de sa densité de masse en fonction de la distance, par rapport au centre de masse des NPs. La figure 3.6 illustre cette densité pour différentes valeurs de  $\phi$  avec  $c = 1$ . Nous observons qu'aux alentours des NPs ( $r < 2.3$  nm), la densité des atomes d'Ar se présente sous forme de pics de largeur étroite, et cette largeur augmente lorsque nous nous éloignons de la surface des NPs, jusqu'à  $r \sim 2.4$  nm, où la densité devient uniforme, et dont la valeur correspond à celle de l'argon liquide. Cette densité sous forme de pics, est caractéristique d'une structure ordonnée (ou cristalline). Ceci confirme l'existence d'une couche fine très dense ( $\sim 1$  nm d'épaisseur) située autour des NPs et dont la structure se rapproche de celle

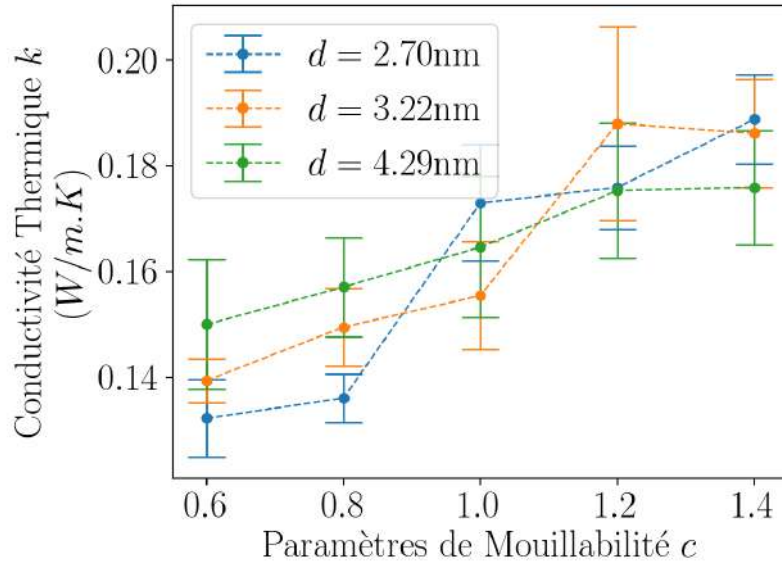


FIGURE 3.5 – Variation pour différents diamètres  $d$  de la conductivité thermique effective de nanofluide Cu/Ar, en fonction du paramètre de mouillabilité  $c$  avec  $\phi = 5.8\%$ .

d'un solide. Ce comportement a été également observé dans les travaux [15, 18]. Cette couche est communément appelée *Nano-Layer Interface* (NLI).

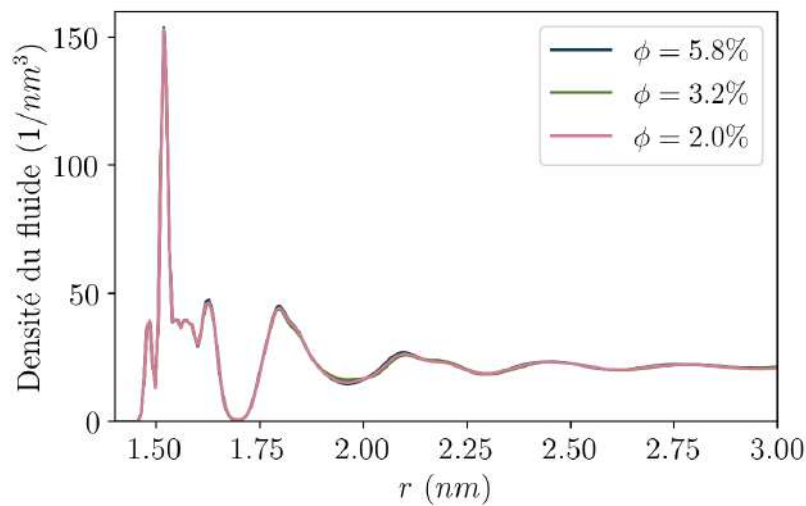


FIGURE 3.6 – Densité des atomes d'Ar en fonction de la distance par rapport au centre de masse des NPs, pour différentes valeurs de la fraction volumique  $\phi$ , avec  $c = 1$  et  $d = 2.70 nm$ .

Nous remarquons aussi que la concentration des NPs n'a aucune influence sur les propriétés structurales de cette couche nanométrique, contrairement au paramètre de mouillabilité  $c$ . Lorsque  $c$  augmente, un déplacement des pics de plus en plus fin vers la gauche est observé traduisant ainsi un rapprochement des NPs de la surface (voir figures 3.7). Ce comportement est dû à l'augmentation de la force d'attraction entre les atomes de Cu et ceux de l'Ar. Aussi, nous notons un déplacement de pic moins important lorsque le diamètre des NPs augmente. Ceci est peut-être dû à la valeur du rayon de courbure de l'interface qui augmente avec le diamètre des NPs, ce qui peut provoquer une diminution du nombre d'atomes de Cu proches voisins des atomes d'Ar situés dans la NLI. Nous remarquons également que la courbure des NPs affecte assez peu la largeur des pics, qui augmente légèrement avec le diamètre des NPs. Cette augmentation s'explique par un léger accroissement de la distance de déplacement des atomes dans la NLI.

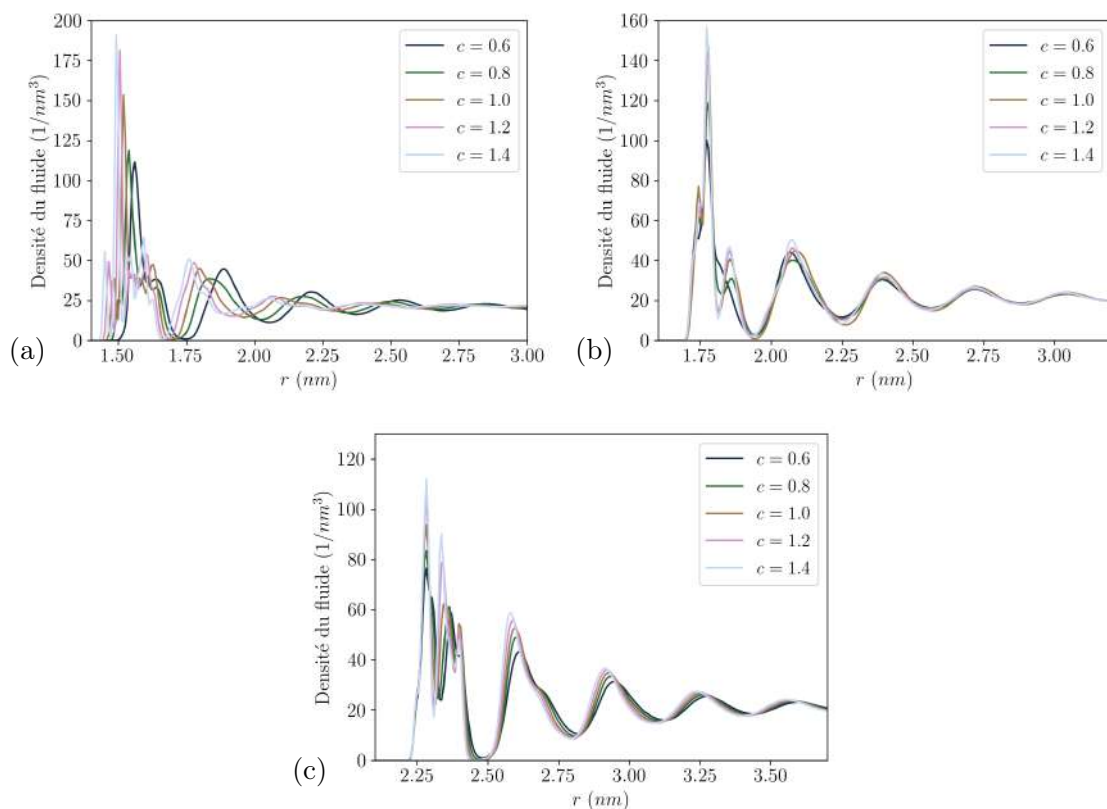


FIGURE 3.7 – Densité des atomes d'Ar en fonction de la distance par rapport au centre de masse des NPs, pour différentes valeurs de la mouillabilité  $c$ ,  $\phi = 5.8\%$ , avec des diamètres de NPs de (a) 2.70 nm, (b) 3.22 nm et (c) 4.29 nm.

## 3.7 Comportement dynamique du fluide et des NPs

### 3.7.1 En fonction de la fraction volumique des NPs

Sur la figure 3.8 est représentée la VACF moyenne de tous les atomes d'Ar du système pour différentes valeurs de fraction volumique  $\phi$  ( $c = 1$ ). Comme nous pouvons le constater, pour  $t \rightarrow 0$  les VACFs présentent une courbure en  $-at^2$ , ce qui est typique d'un fluide avec un potentiel d'interaction continue [44]. Ensuite, la VACF diminue en fonction de  $t$  jusqu'à atteindre une valeur minimale négative, puis elle remonte pour converger lentement vers zéro. Ce comportement est caractéristique d'un phénomène oscillatoire, de durée de vie très courte, ce qui est une spécificité d'un fluide dense [42, 64].

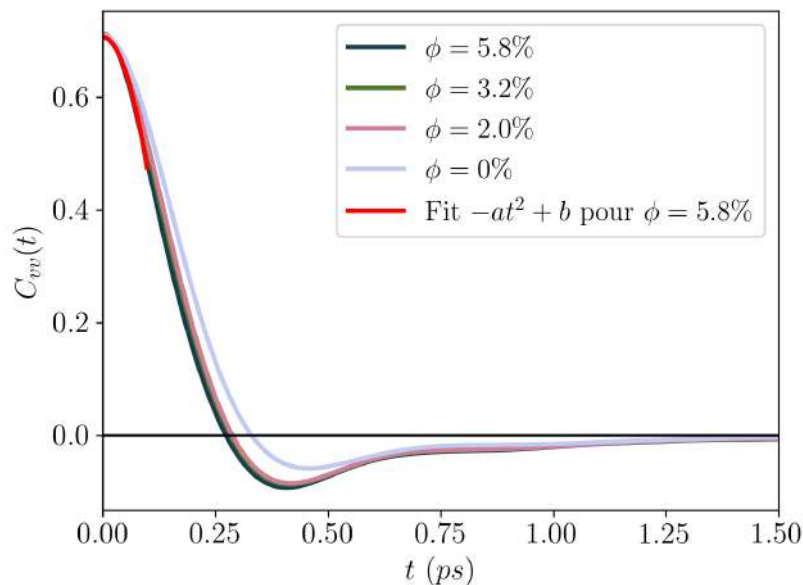


FIGURE 3.8 – VACF moyenne des atomes d'Ar pour différentes valeurs de  $\phi$  avec  $c = 1$ , et en rouge l'interpolation par la méthode des moindres carrés non linéaires de la VACF pour  $\phi = 5.8\%$  par rapport à la fonction  $-at^2 + b$ .

Concernant les atomes d'Ar situés dans la NLI (dans notre cas situés à moins de 2 nm par rapport au centre de masse des NPs), nous remarquons sur la figure 3.9 où il est montré leur VACF, que la courbure à  $t \rightarrow 0$  s'éloigne de celle de  $-at^2$ . Il est également observé de petites ondulations même lorsque la VACF tend vers zéro. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'atomes oscillant avec une plus grande durée de vie.

Afin d'avoir plus de détails, nous avons procédé au calcul des transformées de Fourier des VACFs que nous noterons spectre VACF moyen (Spect-VACF). Même

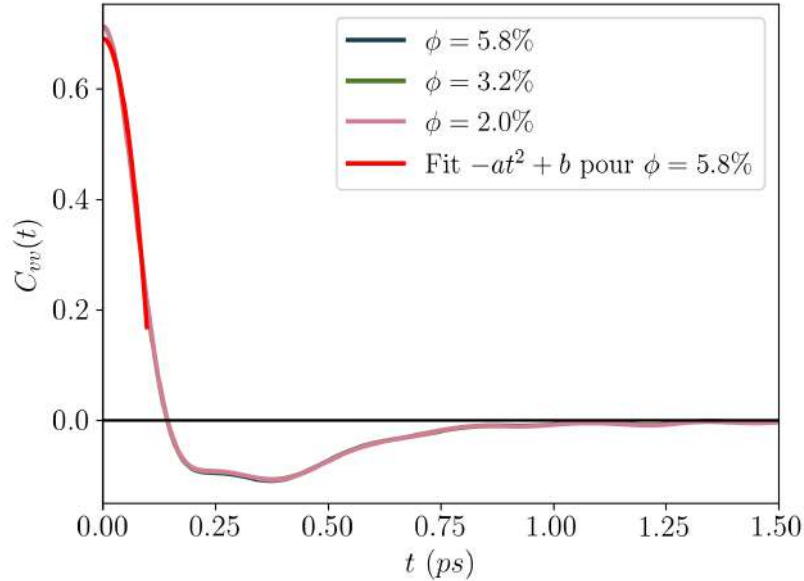


FIGURE 3.9 – VACF moyenne des atomes d’Ar situés à moins de 2 nm par rapport au centre de masse des NPs, pour différentes valeurs de  $\phi$  avec  $c = 1$ , et en rouge l’interpolation par la méthode des moindres carrés non linéaires de la VACF pour  $\phi = 5.8\%$  par rapport à la fonction  $-at^2 + b$ .

si notre système ne possède pas une dynamique harmonique, le Spect-VACF obtenu contiendra la densité des modes propre de vibration, mais aussi des informations sur le mouvement de diffusion dans la région des basses fréquences [41].

Les résultats Spect-VACF, pour différentes valeurs de  $\phi$ , sont montrés sur la figure 3.10. Nous remarquons que lorsque  $\phi$  augmente, la valeur de  $C_{vv}(\omega = 0)$ , qui est proportionnelle au coefficient d’auto-diffusion des atomes, diminue. D’un autre côté, la densité des modes de vibration des fréquences  $\omega > 10 \text{ ps}^{-1}$  augmente avec  $\phi$ . Ce qui confirme que les NPs, en restreignant la diffusion des atomes d’Ar, boostent la présence de mouvement vibratoire de haute fréquence. Ce comportement devient plus important lorsque nous nous rapprochons des NPs, comme montré sur la figure 3.11 où est représenté le Spect-VACF des atomes d’Ar situés à une distance inférieure à 2 nm, par rapport au centre de masse des NPs<sup>10</sup> (atomes situés dans la NLI). Nous observons une forte diminution du coefficient d’auto-diffusion ( $C_{vv}(\omega = 0)$ ) et une forte augmentation de la densité des modes de vibration de fréquences supérieures à  $10 \text{ ps}^{-1}$ , comparé au Spect-VACF de tous les atomes d’Ar du système. Cela signifie que les atomes situés dans la NLI ont un comportement dynamique plus proche de celui d’un solide que d’un fluide. De même, nous constatons que  $\phi$  n’influe pas sur

10. Voir appendice C pour les détails sur la méthode utilisée pour le calcul des spect-VACF.

le Spect-VACF des atomes de la NLI, comme montré précédemment,  $\phi$  n'a aucune influence sur l'épaisseur de la NLI. Il apparait donc, que les changements provoqués par la variation de  $\phi$  sur les Spect-VACFs de tous les atomes d'Ar du système, sont dus à l'augmentation du pourcentage du nombre d'atomes d'Ar situés dans la NLI, par rapport à tous les atomes d'Ar du système qui augmente avec  $\phi$ . Ceci est confirmé par les Spect-VACF des atomes d'Ar situés en dehors de la NLI (voir figure 3.12), où nous notons que  $\phi$  n'a que très peu d'effet sur ces spectres qui se rapprochent beaucoup de celui de l'argon liquide ( $\phi = 0$ ). Par conséquent, les résultats obtenus permettent d'affirmer que l'augmentation des densités de modes de vibration des fréquences supérieures à  $10 \text{ ps}^{-1}$  est due qu'à la NLI.

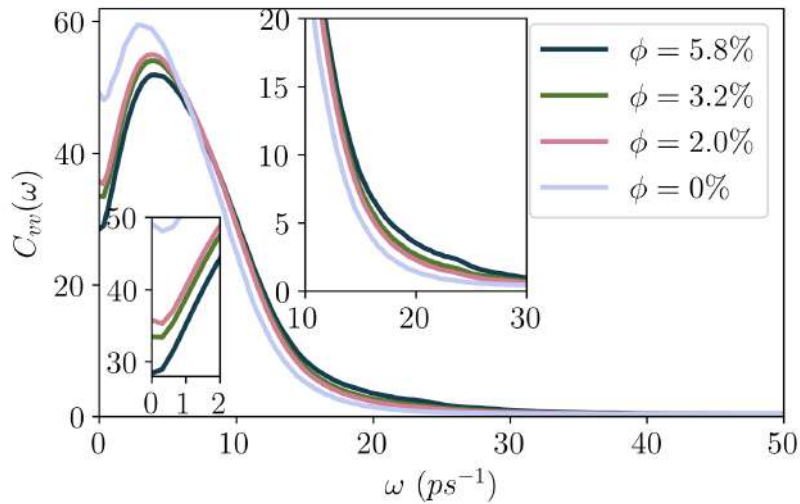


FIGURE 3.10 – Spectre VACF moyen des tous les atomes d'Ar du système pour différentes valeurs de  $\phi$  et  $c = 1$ .

Sur la figure 3.13 sont représentés les Spect-VACF des atomes de Cu qui constituent les NPs pour différentes valeurs de  $\phi$ . Nous remarquons que ces spectres présentent une forme très similaire à la densité d'état de phonons (PDOS) du cuivre en volume, obtenue par un calcul PDFT (Perturbation Density Functional Theory) via le module PHonon de QuantumEspresso [65-67]. A la différence que les Spect-VACF présentent une valeur non nulle au point  $\omega = 0 \text{ ps}^{-1}$ , due à la diffusion des NPs dans le fluide. Cependant, nous constatons que le domaine des fréquences de  $C_{vv}$  est légèrement plus large que celui de la PDOS. Ceci est dû à l'existence de modes de vibration de surface, en plus du fait que dans nos simulations la température n'est pas nulle, contrairement à la PDFT et à la contribution des mouvements anharmoniques qui ne sont pas pris en considération dans le calcul PDFT.

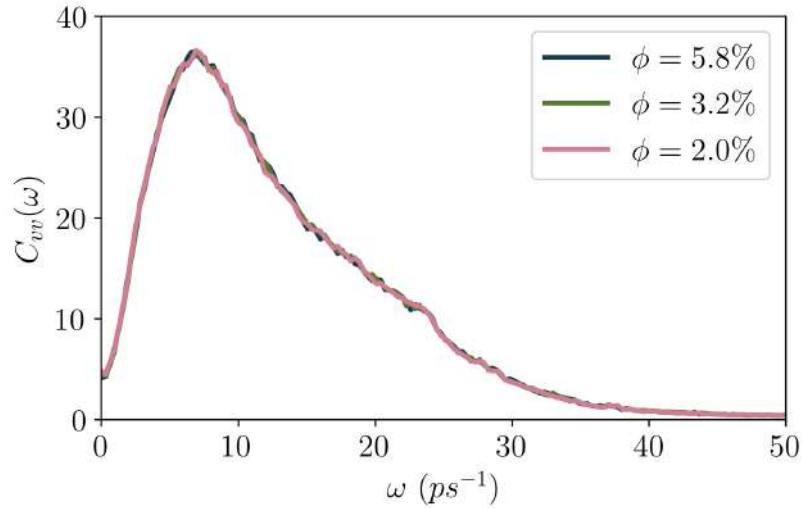


FIGURE 3.11 – Spectre VACF moyen des atomes d’Ar situés à une distance inférieure à 2 nm du centre de masse des NPs, pour différentes valeurs de  $\phi$  avec  $c = 1$ .

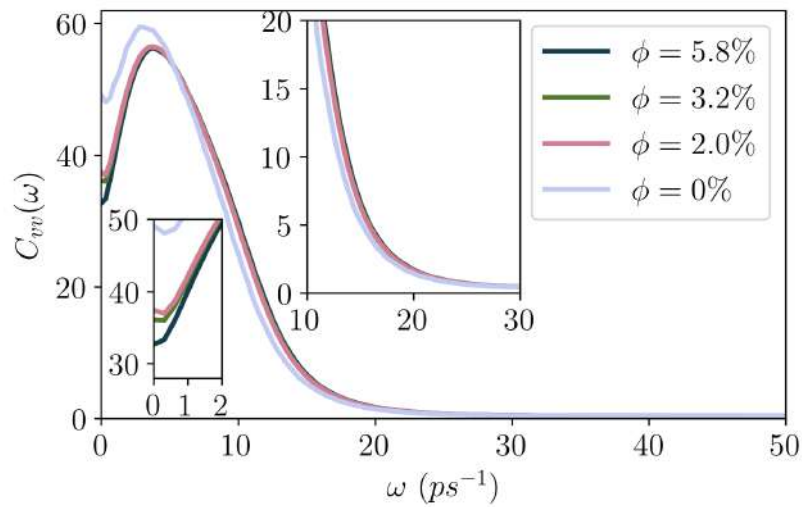


FIGURE 3.12 – Spectre VACF moyen des atomes d’Ar situés à une distance supérieure à 2 nm du centre de masse des NPs, pour différentes valeurs de  $\phi$  avec  $c = 1$ .

L’existence de ces modes de hautes fréquences dans les Spect-VACF d’Ar de la NLI, permettent d’offrir un bon recouvrement avec les Spect-VACF des NPs, ce qui conduira à une bonne transmission des modes de vibrations du cuivre vers le liquide d’argon, et une diminution de la résistance de Kapitza sur cette interface. Par conséquent, un meilleur transfert de chaleur entre les NPs et le fluide est alors

obtenu [18, 68, 69].

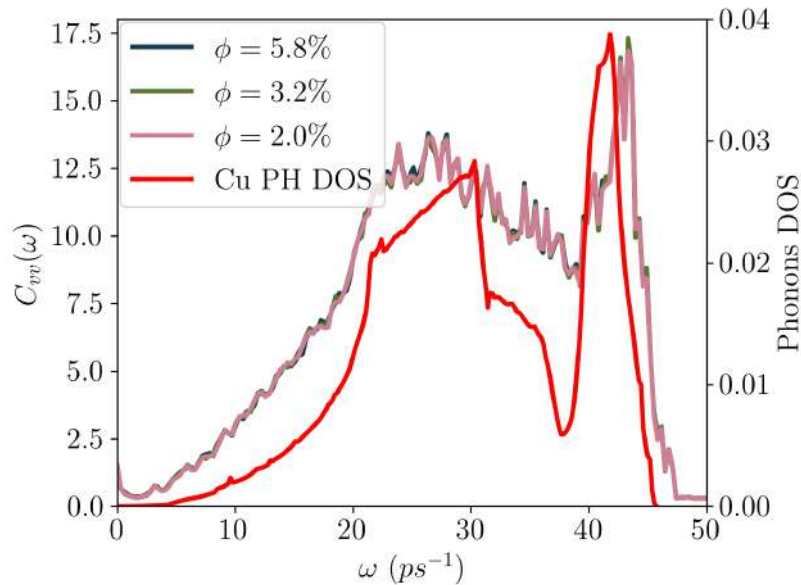


FIGURE 3.13 – Spectre VACF moyen des atomes de Cu constituant les NPs, pour différentes valeurs de  $\phi$ , en rouge, la densité d'état des phonons du cuivre en volume obtenue avec le module PHonon de QuantumEspresso.

### 3.7.2 En fonction de la mouillabilité des NPs

Sur les figures 3.14 sont représentés les Spect-VACF de tous les atomes d'Ar du système pour différentes tailles des NPs, différentes valeurs du paramètre de mouillabilité  $c$  et pour  $\phi = 5.8\%$ . Nous observons sur les figures 3.14.a que l'augmentation de  $c$  conduit à une légère augmentation de la densité des modes de vibration situés entre 15 et 40  $ps^{-1}$ , contrairement à ce qui est constaté pour les coefficients d'auto-diffusion ( $C_{vv}(\omega = 0)$ ). Lorsque le diamètre des NPs augmente, nous notons de moins en moins l'influence de  $c$  sur les Spect-VACF de tous les atomes d'Ar (figures 3.14.b et 3.14.c), particulièrement pour les NPs de 4.29 nm de diamètre où l'influence de  $c$  n'est plus observable. Aussi, nous constatons une augmentation des coefficients d'auto-diffusion ( $C_{vv}(\omega = 0)$ ) de l'Ar lorsque la taille des NPs augmente.

Pour les atomes d'Ar situés dans la NLI (figures 3.15), nous observons le même phénomène. Mais dans ce cas,  $c$  a une très forte influence sur la fréquence maximale des modes de vibrations, comparé aux spectres de tous les atomes d'Ar. Pour les NPs de 2.70 nm, le paramètre de mouillabilité a une très forte influence. Comme montré sur la figure 3.15.a, la fréquence maximale de vibration des atomes de la NLI passe de

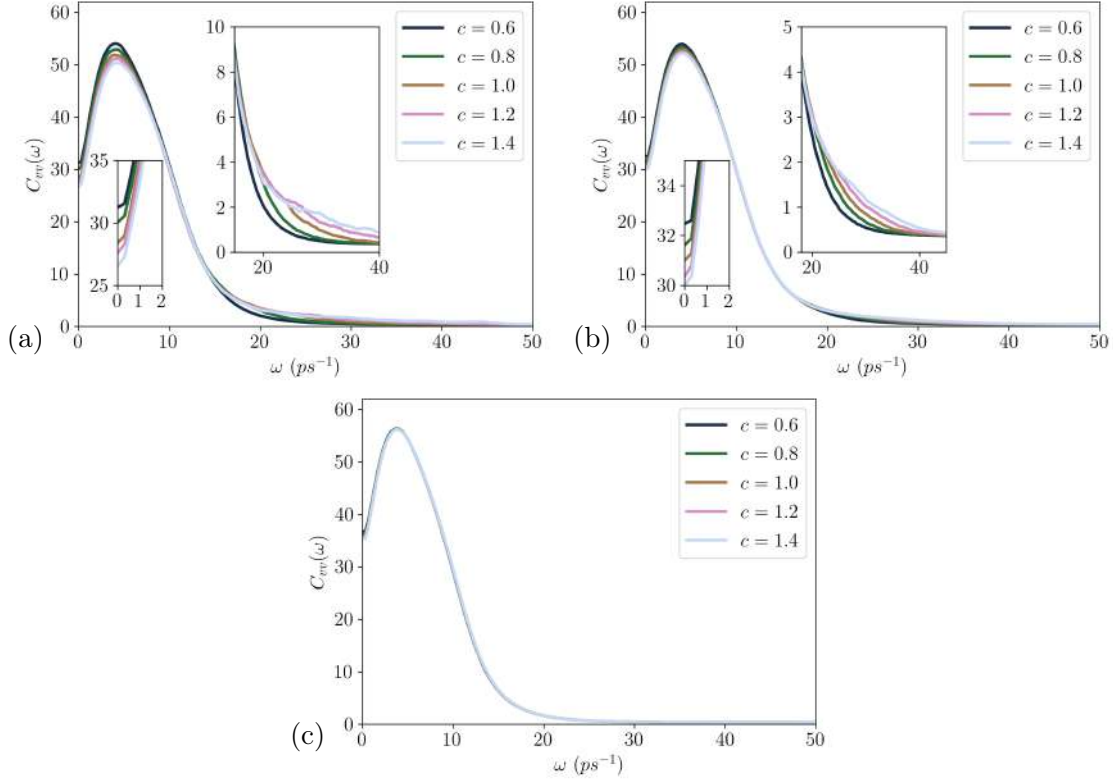


FIGURE 3.14 – Spectre VACF moyen de tous les atomes d’Ar du système pour différentes valeurs de  $c$ ,  $\phi = 5.8\%$ . Le diamètre des NPs est de (a) 2.70 nm, (b) 3.22 nm et (c) 4.29 nm.

$\approx 33 \text{ ps}^{-1}$  pour  $c = 0.6$  à  $\approx 48 \text{ ps}^{-1}$  pour  $c = 1.4$ , cette dernière ( $\approx 48 \text{ ps}^{-1}$ ) est aussi la fréquence maximale des atomes de Cu qui constituent les NPs (figure 3.16.a). L’amélioration du recouvrement des deux spectres (NLI et Cu NPs) en fonction de  $c$ , conduit à une meilleure transmission des modes à l’interface NPs/fluide et donc à un meilleur échange de chaleur entre la NP et le fluide [16]. Pour de grande tailles de NPs (3.22 et 4.29 nm), nous avons toujours cet effet de  $c$  sur les spectres de vibration des atomes de la NLI, et que lorsqu’il augmente, il pousse plus haut la valeur maximale des fréquences de vibration (figures 3.15.b et 3.15.c). En contre partie, ces fréquences deviennent plus petites lorsque le diamètre des NPs augmente. De plus, le pas d’augmentation de la fréquence maximale en fonction de  $c$  devient plus homogène lorsque la taille des NPs augmente. Ce résultat peut expliquer la tendance linéaire de l’augmentation de la conductivité thermique en fonction de  $c$  pour les grosses NPs (figure 3.5).

En ce qui concerne les Spect-VACF de NPs (figures 3.16),  $c$  n’a qu’une très légère influence sur ce dernier, car la force d’interaction entre atomes de cuivre reste toujours supérieure à celle entre l’argon et le cuivre. D’ailleurs, cette influence

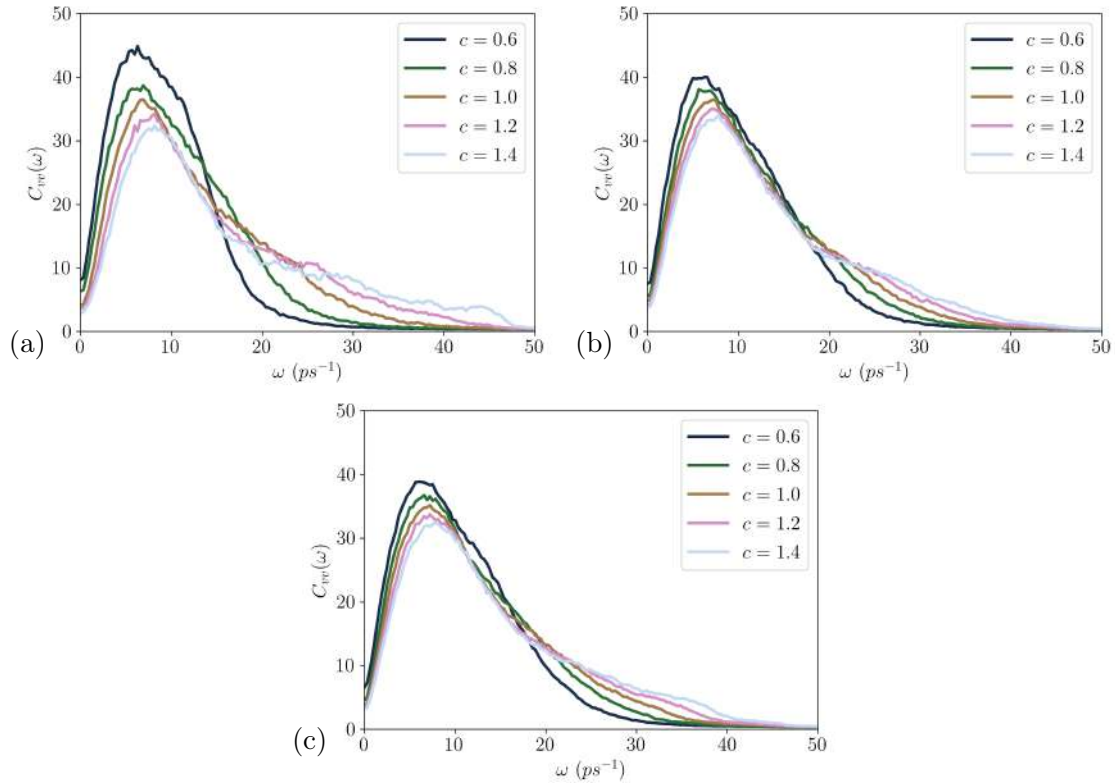


FIGURE 3.15 – Spectre VACF moyen des atomes d’Ar situés à une distance (a) inférieure à 2 nm du centre de masse des NPs de diamètre de 2.70 nm, (b) inférieure à 2.26 nm du centre de masse des NPs de diamètre de 3.22 nm et (c) inférieure à 2.8 nm du centre de masse des NPs de diamètre de 4.29 nm, pour différentes valeurs de  $c$  et  $\phi = 5.8\%$ .

disparaît complètement sur les grandes NPs, car pour les grosses NPs le rapport surface/volume devient plus faible et par conséquent un plus grand pourcentage d’atomes sera à l’intérieur des NPs et n’aura quasiment aucune interaction avec les atomes du fluide. Nous remarquons également que lorsque la taille des NPs augmente, le spectre de vibration de leurs atomes se rapproche de plus en plus du spectre des phonons du cuivre en volume. Ceci est dû aussi au rapport surface-volume, car lorsqu’il augmente, on aura plus d’atomes au milieu des NPs qui vont se comporter comme des atomes de volume.

### 3.8 Fonctions d’autocorrélation du flux de chaleur

Afin d’apporter plus d’informations sur le processus de conductivité thermique du nanofluide, nous nous sommes proposés d’étudier la transformée de Fourier de la

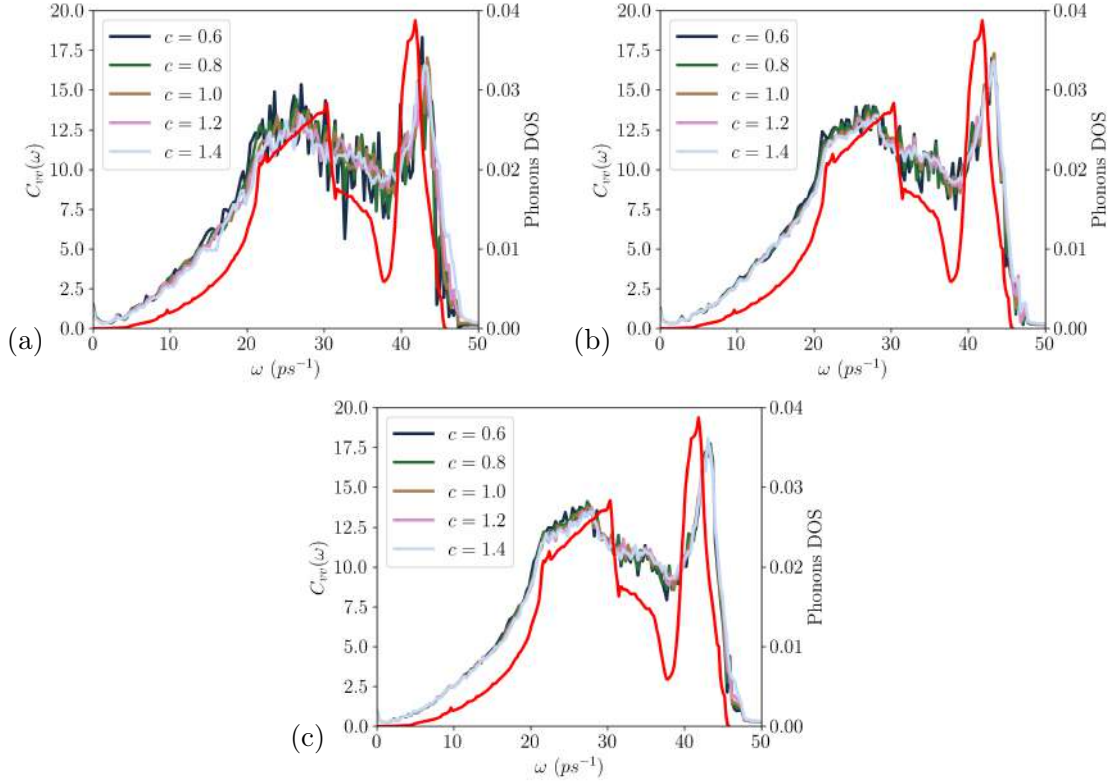


FIGURE 3.16 – Spectre VACF moyen des atomes de cuivre constituant les NPs de diamètre (a) 2.70 nm, (b) 3.22 nm et (c) 4.29 nm , pour différentes valeurs de  $c$  avec  $\phi = 5.8\%$ .

fonction d'autocorrélation du flux de chaleur (Spect-HACF) :

$$C_{hh}(\omega) = \int_0^{+\infty} \langle \mathcal{J}_h(0) \cdot \mathcal{J}_h(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (3.11)$$

Sur les figures 3.17, 3.18 et 3.19 sont représentés les Spect-HACF des nanofluides Cu/Ar pour différentes valeurs du paramètre de mouillabilité  $c$  et de diamètre de NPs, comparés aux Spect-VACF des atomes d'Ar de la NLI et des atomes de Cu des NPs. Nous constatons sur tous les spectres, la présence d'un pic très prononcé situé entre 1 et 2  $\text{ps}^{-1}$ . En outre, ce pic n'est pas observable sur le Spect-HACF du liquide d'Ar pur (figure 3.20). Nous remarquons également que sa position ( $\omega$ ) ne dépend que du diamètre des NPs et qui décroît lorsque ce dernier augmente (figure 3.21). Nous pensons que ce pic est dû à l'effet de confinement des ondes acoustiques à l'intérieur des NPs [70]. Aussi, contrairement au Spect-HACF de l'Ar liquide, ceux des NFs présentent une intensité dans la région de fréquences située entre 10 et 50  $\text{ps}^{-1}$ , qui correspond au domaine des modes de vibration des NPs de cuivre. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, le recouvrement des Spect-VACF des atomes d'Ar de la NLI et ceux des NPs de Cu augmente en fonction du paramètre

$c$  et cela induit, à chaque fois, une augmentation des intensités du Spect-HACF dans ce domaine. Ceci peut s'expliquer pas le fait que plus le recouvrement des Spect-VACF des atomes de Cu et de ceux des atomes d'Ar de la NLI est grand, plus les modes de vibration du Cu contribuent à la CT du nanofluide. Notre explication est que ces modes de vibration du cuivre auront plus de chance, de traverser l'interface liquide/NP, car ces modes existent dans la NLI. Par conséquent, cela induit une augmentation du libre parcours moyen des modes de vibration des NPs, sachant que, d'après la théorie cinétique des gaz appliquée aux phonons, la contribution de chaque mode de vibration à la CT est proportionnelle à son libre parcours moyen [50].

Une observation plus détaillée de la figure 3.17, montre que pour les NPs de 2.70 nm de diamètre, lorsque  $c$  est inférieur à 1.0, la plus grande partie du recouvrement se situe entre 0 et  $23 \text{ ps}^{-1}$ , région où la densité des modes de vibration des NPs est la plus faible. Mais lorsque  $c \geq 1.0$ , le Spect-VACF des atomes d'Ar de la NLI commence à pénétrer dans la partie la plus dense du Spect-VACF des atomes de Cu des NPs (la région où  $\omega > 23 \text{ ps}^{-1}$ ). Ceci induit une forte augmentation de l'intensité du Spect-HACF dans cette région, qui peut expliquer la forte augmentation de la conductivité thermique entre  $c = 0.8$  et  $c = 1.0$  pour  $d = 2.70 \text{ nm}$  (voir figure 3.5), car à partir de  $c = 1.0$ , nous avons plus de modes de Cu qui peuvent traverser l'interface.

En outre, pour les NPs de 3.22 et 4.29 nm de diamètre, les Spect-VACF des NPs pénètrent la région où les modes de vibration du cuivre sont denses ( $\omega > 23 \text{ ps}^{-1}$ ) même lorsque  $c$  est inférieur à 1.0 et cette pénétration est plus profonde lorsque les NPs sont grandes. Ces résultats expliquent pourquoi la CT du NF augmente en fonction du diamètre des NPs lorsque  $c < 1.0$ . Puis, la pénétration des spectres augmente en fonction de  $c$  comme pour les NPs de 2.70 nm de diamètre, avec un taux moindre lorsque le diamètre des NPs augmente. C'est la raison pour laquelle la tendance de la CT en fonction du diamètre des NPs s'inverse lorsque  $c \geq 1.0$ . Ceci se confirme par les Spect-HACF, où nous notons que les intensités à hautes fréquences diminuent en fonction du diamètre des NPs. De ces résultats, nous démontrons que les modes Cu de hautes fréquences contribuent plus à la CT lorsque la taille des NPs diminue pour  $c \geq 1.0$ .

Nous pouvons donc conclure de cette étude, que la NLI contribue à l'augmentation de la CT des NFs en créant des modes de vibration dont les fréquences sont proches de celles du cuivre des NPs. Ceci permet à une grande partie des modes du cuivre de traverser l'interface NP/fluide conduisant à l'accroissement de leur libre parcours moyen, ce qui favorise leur apport à la CT du NF. De plus, nous constatons que cet apport est plus important pour les faibles tailles des NPs et pour de fortes

mouillabilités.

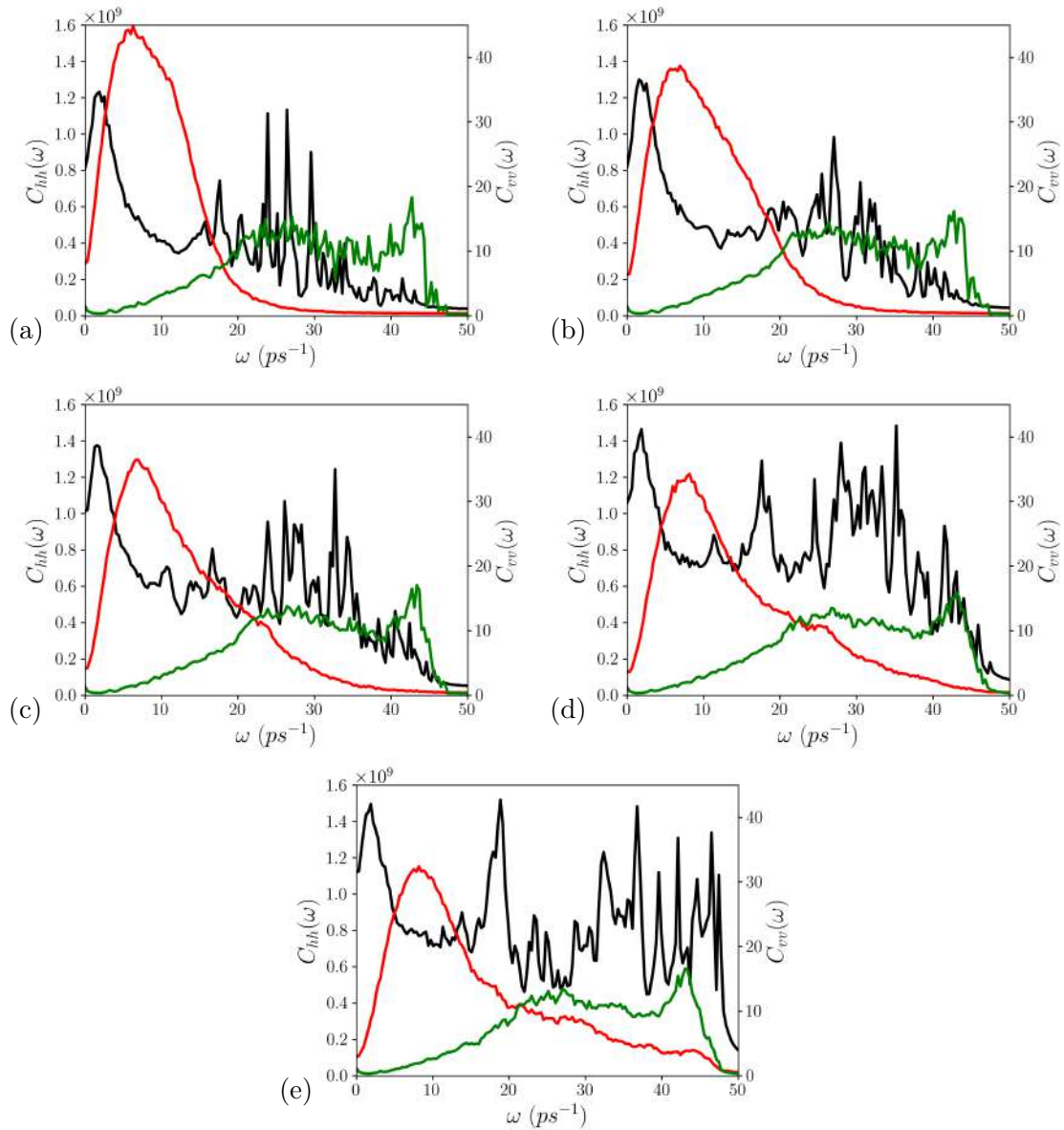


FIGURE 3.17 – Spectre HACF (courbes en noir) comparé aux spectres VACF des atomes d'Ar situés à moins de 2 nm par rapport au centre de masse des NPs (courbes en rouge) et aux spectres VACF des atomes de Cu des NPs (courbes en verts), pour différentes valeurs du paramètre de mouillabilité  $c$  : (a)  $c = 0.6$ , (b)  $c = 0.8$ , (c)  $c = 1.0$ , (d)  $c = 1.2$ , (e)  $c = 1.4$ , avec  $\phi = 5.8$  % et un diamètre de NPs de 2.70 nm.

### 3.9 Conclusion

En conclusion, cette étude basée sur la méthode de simulation de dynamique moléculaire couplée à la théorie de la réponse linéaire, nous a permis de mettre en

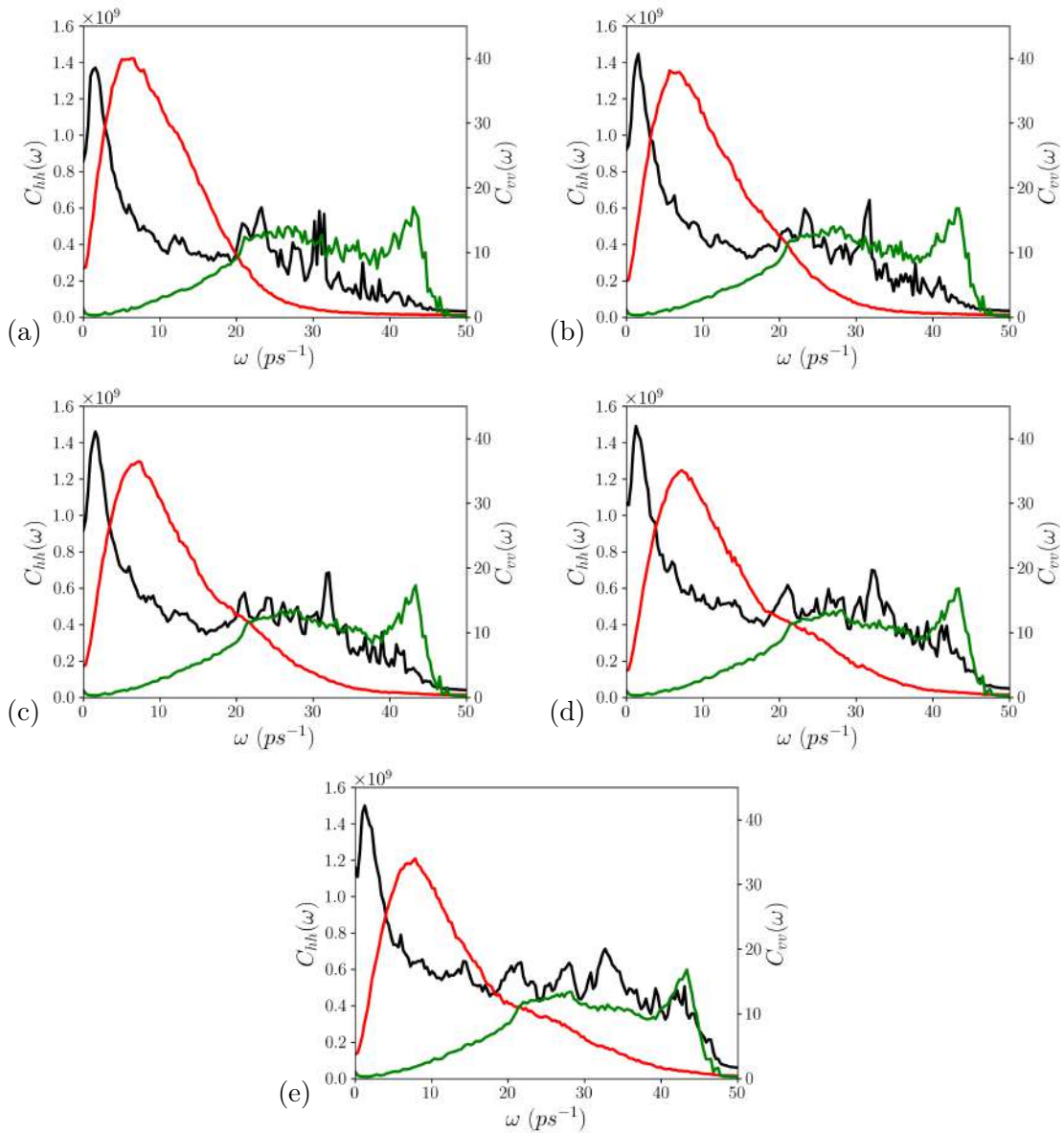


FIGURE 3.18 – Spectre HACF (courbes en noir) comparé aux spectres VACF des atomes d’Ar situés à moins de 2.26 nm par rapport au centre de masse des NPs (courbes en rouge) et aux spectres VACF des atomes de Cu des NPs (courbes en verts), pour différentes valeurs du paramètre de mouillabilité  $c$  : (a)  $c = 0.6$ , (b)  $c = 0.8$ , (c)  $c = 1.0$ , (d)  $c = 1.2$ , (e)  $c = 1.4$ , avec  $\phi = 5.8\%$  et un diamètre de NPs de 3.22 nm.

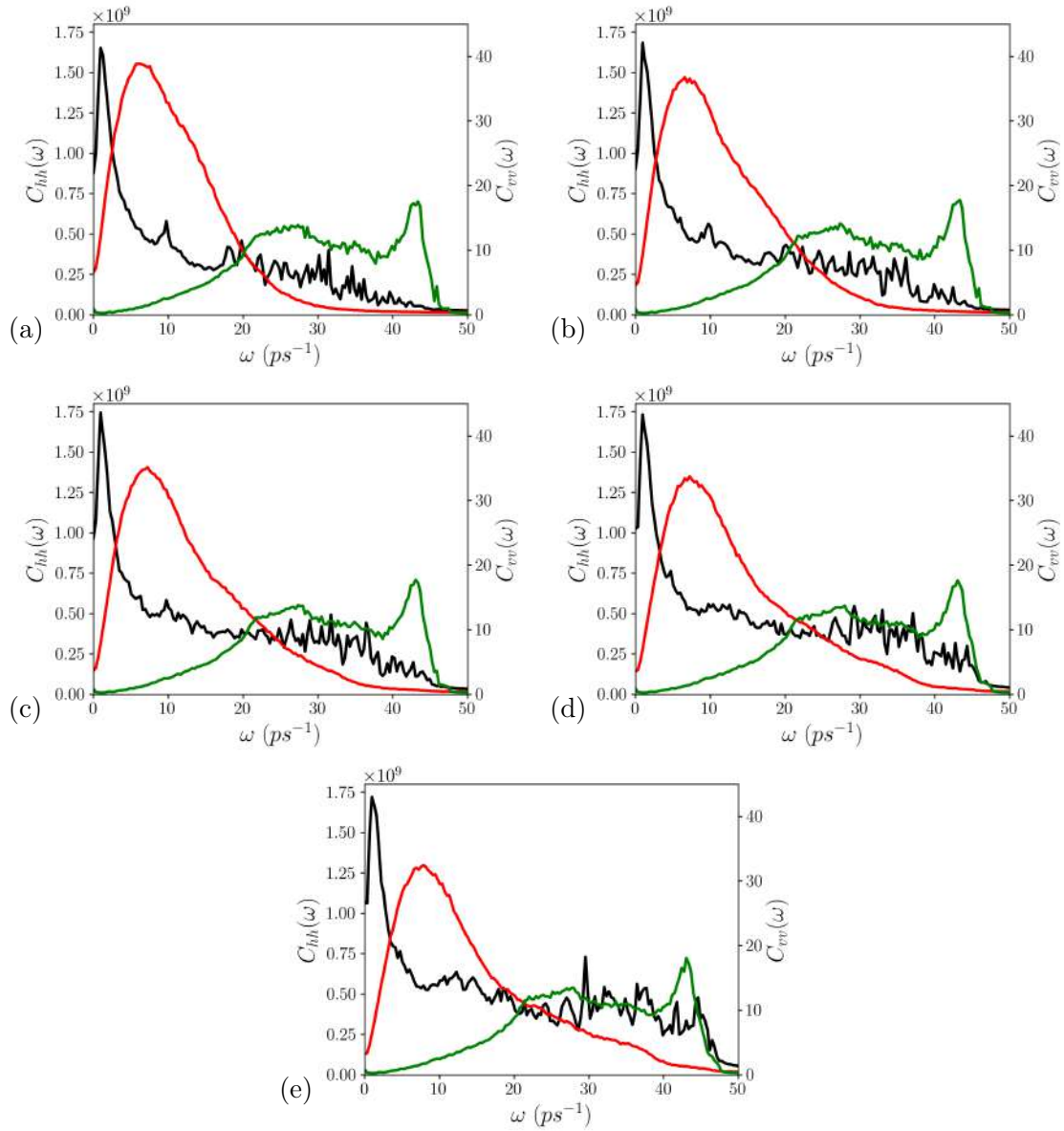


FIGURE 3.19 – Spectre HACF (courbes en noir) comparé aux spectres VACF des atomes d'Ar situés à moins de 2.8 nm par rapport au centre de masse des NPs (courbes en rouge) et aux spectres VACF des atomes de Cu des NPs (courbes en verts), pour différentes valeurs du paramètre de mouillabilité  $c$  : (a)  $c = 0.6$ , (b)  $c = 0.8$ , (c)  $c = 1.0$ , (d)  $c = 1.2$ , (e)  $c = 1.4$ , avec  $\phi = 5.8\%$  et un diamètre de NPs de 4.29 nm.

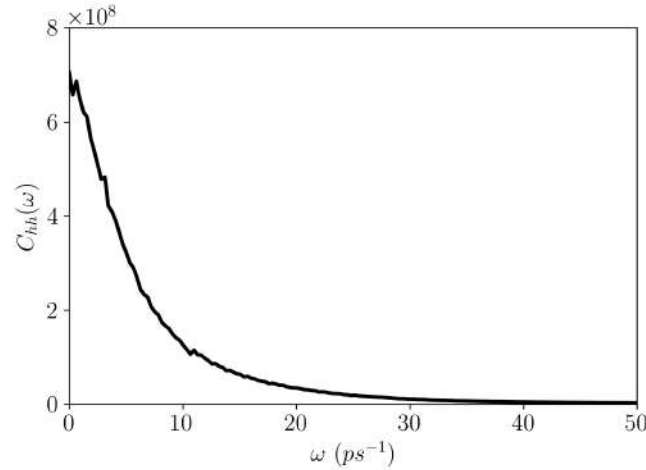


FIGURE 3.20 – Spectre HACF de l'argon liquide sans les NPs de cuivre.

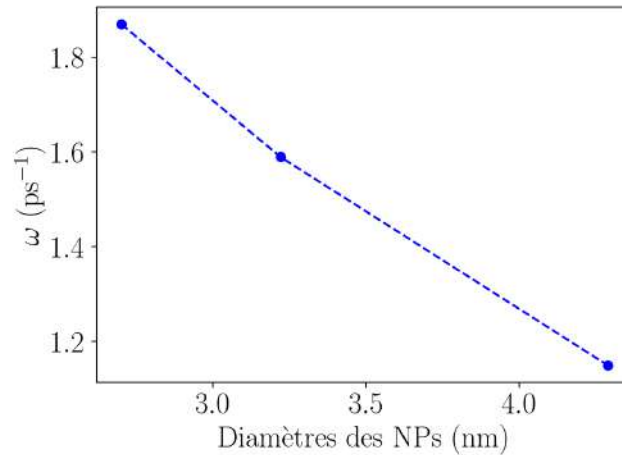


FIGURE 3.21 – Position du premier pic dans les Spect-HACF en fonction du diamètre.

évidence l'influence de la concentration (fraction volumique) et de la mouillabilité des NPs de cuivre sur la conductivité thermique d'un nanofluide constitué d'un fluide d'argon et de NPs de cuivre. Il apparaît que la conductivité thermique augmente proportionnellement avec la fraction volumique et que la mouillabilité des NPs induit également une augmentation de la conductivité thermique. De plus, la taille des NPs a aussi une influence sur cette grandeur, cette dernière augmente en fonction du diamètre des NPs lorsque la mouillabilité est faible, mais cette tendance s'inverse lorsque la mouillabilité devient relativement grande.

En se focalisant sur le rôle qu'a la couche de fluide qui se situe à l'interface

entre le fluide et les NPs dans l'augmentation de la conductivité thermique, il a été montré que cette couche crée des modes de vibration de fréquences proches de celles des atomes du cuivre des NPs, ce qui augmente la transmission des modes de vibration de la NP au fluide. Dans les simulations effectuées, il a été également montré que le phénomène de création de modes de vibration dans la NLI est plus observable pour les petites NPs, et que la distribution de ces modes est très sensible au paramètre de mouillabilité lorsque le diamètre des NPs est faible. Ces résultats ont été attribués au faible rayon de courbure des ces NPs, ce qui permet aux atomes d'Ar situés près de la surface des NPs d'avoir plus d'atomes de Cu comme voisins, conduisant ainsi à modifier leur comportement dynamique.

# Chapitre 4

## Synthèse des nanofluides avec la méthode de dépôt par plasma

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>51</b>
<b>4.2</b>	<b>Description du dépôt par plasma</b>	<b>53</b>
<b>4.3</b>	<b>Spectres d'absorption</b>	<b>54</b>
<b>4.4</b>	<b>Taille et forme des nanoparticules</b>	<b>56</b>
4.4.1	Microscopie à force atomique	58
4.4.2	Diffusion dynamique de la lumière	58
<b>4.5</b>	<b>Stabilité des nanofluides</b>	<b>61</b>
<b>4.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>64</b>

---

### 4.1 Introduction

La synthèse de nanoparticules métalliques (NPs) demeure un sujet de recherche intense en raison de leurs propriétés, les rendant très prometteuses pour des applications potentielles en électronique, catalyse, détection moléculaire et biomédecine [71-74]. Même si un très grand nombre de procédures de synthèse différentes ont été conçues au cours de ces trois dernières décennies, la plupart des procédures n'ont jamais été adaptées à une production à grande échelle en raison de la grande sensibilité du processus de fabrication aux modifications mineures des conditions expérimentales. La reproductibilité est toujours l'un des problèmes les plus critiques dans la production de nanomatériaux, de sorte que la mise à l'échelle des protocoles de synthèse souhaités pour des applications réelles est souvent très difficile [74, 75]. D'autre part, les propriétés de NPs dépendent de manière critique de leur

composition, forme, taille, distribution de taille et degré d'agrégation [76-78]. Ces paramètres peuvent être facilement affectés par les conditions expérimentales telles que la variation de la température ambiante, la présence de poussière dans le mélange réactionnel ou d'impuretés dans les réactifs chimiques initiaux [74, 75]. De plus, les procédures chimiques humides les plus largement utilisées peuvent nécessiter des purifications post-synthèse des NPs obtenues à partir de l'excès de réactifs réducteurs et stabilisants [74, 75]. Une approche prometteuse pour éviter le problème de purification est le dépôt par PVD (Physical Vapor Deposition) d'atomes métalliques sur des liquides à faible pression de vapeur. Les dispersions de NPs obtenues par cette méthode sont ultra-pures car leur composition ne comprend que deux composants : le matériau déposé formant les NPs et le liquide hôte jouant le rôle de milieu de dispersion et, éventuellement, un agent de coiffage pour les NPs.

Dans le présent travail, nous nous intéressons à la méthode de pulvérisation cathodique par plasma sur un substrat liquide. C'est une technique qui permet le dépôt de matériaux, à partir de la condensation sur un substrat d'une vapeur métallique issue de collisions entre les ions d'un plasma et d'une source solide (cible) axée sur la cathode qui génère le plasma, dans une enceinte à très basse pression. Lorsque cette vapeur se dépose sur le substrat liquide, les atomes qui la constituent pénètrent le liquide, puis ils s'agrègent pour former des agrégats ou des nanoparticules. L'un des premiers travaux à avoir utilisé cette méthode est celui de Wagener *et al.* en 1996 [79]. Ces auteurs ont procédé à l'évaporation de cibles de fer et d'argent sur de l'huile de lubrification de pompes à vide. Ils ont réussi, dans différentes conditions expérimentales, à produire des particules extrêmement fines de fer et d'argent de diamètre allant de 5 à 20 nm. Dans ce contexte, d'autres travaux ont suivi, utilisant d'autres matériaux comme cibles et d'autres liquides comme substrats [80]. Il convient de noter que tous les liquides considérés, ont la particularité de posséder une très basse pression de vapeur, ce qui leur permet de rester à l'état liquide lors du processus de dépôt. L'avantage de cette méthode est d'être relativement facile à mettre en œuvre. Elle permet surtout de contrôler la taille des NPs par un choix judicieux d'un certain nombre de paramètres expérimentaux tels que, la température du liquide pendant le dépôt [81, 82], la température de la cible [83], l'utilisation de stabilisants dont le paramètre de contrôle est leur concentration [84, 85], la pression dans l'enceinte de dépôt [79, 83, 86, 87], la distance entre la cible et le substrat [83] et du type de plasma [87]. Enfin, il ressort de la littérature que le mécanisme des formations de NPs est encore peu clair et des études plus quantitatives axées sur les interactions entre les plasmas de pulvérisation et les substrats liquides s'avèrent nécessaires.

Dans notre travail, nous avons choisi de synthétiser des NPs de cuivre, car comme

toutes les NPs de métaux nobles, elles offrent une excellente absorption du rayonnement dans le domaine du visible, grâce au phénomène de la résonance plasmon localisé. Mais aussi, c'est le métal noble le moins onéreux et c'est un critère important dans l'application du dessalement de l'eau à grande échelle. En ce qui concerne le substrat, notre choix s'est porté sur le polyéthylène glycol, de masse molaire 600 g/mol (PEG-600) et qui possède une très faible pression de vapeur de  $10^{-7}$  mbar [88]. Il est également choisi pour sa non-toxicité et ses propriétés hydrosolubles qui sont très importantes dans le cas de notre application.

## 4.2 Description du dépôt par plasma

Dans ce travail, pour fabriquer les nanofluides, la méthode de dépôt par plasma à cathode magnétron radio fréquence (13.56 MHz) avec une cible métallique en cuivre est utilisée. Le schéma de la chambre de dépôt est montré sur la figure 4.1. En haut, est située la cathode magnétron sur laquelle est accrochée la cible métallique. En bas, se trouve le support pouvant être soumis à des vibrations verticales qui accueille le porte-échantillon du substrat sur lequel se fera le dépôt. Ce porte-échantillon comporte deux compartiments (voir figure 4.2) : le premier contient le liquide (PEG-600) du nanofluide avec un volume de 7 ml. Le deuxième consiste en deux substrats en silicium, dont chacun possède une partie recouverte d'un adhésif en Kapton pour récupérer les dépôts, qui serviront à mesurer la quantité de matière déposée par unité de surface dont l'épaisseur est mesurée à l'aide d'un profilomètre.

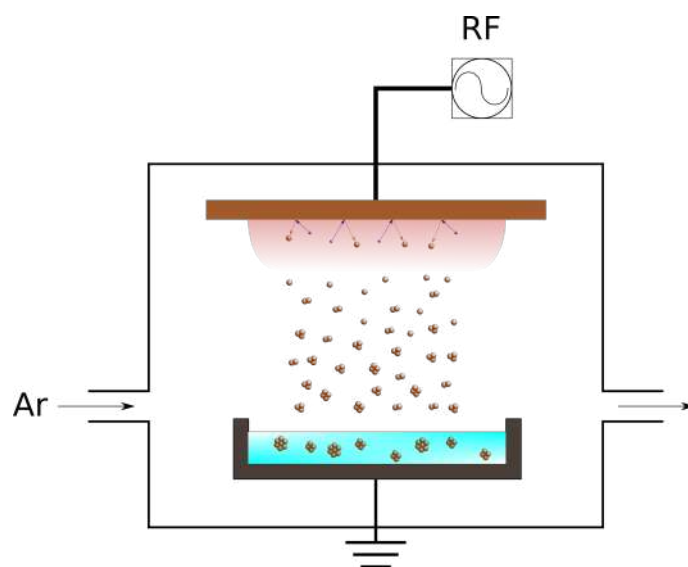


FIGURE 4.1 – Schéma de la chambre de dépôt plasma.



FIGURE 4.2 – Image d'un échantillon après dépôt.

La manipulation commence en réalisant un vide poussé de la chambre de dépôt en utilisant deux pompes, la première est une pompe primaire qui permet d'atteindre des pressions allant de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mbar. Puis, celle-ci est secondée par une pompe turbomoléculaire qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre  $2.0 \times 10^{-7}$  à  $6.0 \times 10^{-7}$  mbar. Ensuite, on injecte de l'argon avec un flux constant de 21.0 sccm, ce qui permet d'avoir une pression de  $6.0 \times 10^{-2}$  mbar. En appliquant une différence de potentiel  $V_{bias} = -117$  V, un premier pré-dépôt de 10 min est réalisé en utilisant un couvercle empêchant la déposition des ions métalliques sur le substrat. Cette étape est effectuée pour nettoyer la cible de toute contamination possible. Puis, on laisse tourner les pompes quelques heures pour évacuer les contaminants restants et jusqu'à atteindre la pression d'environ  $1.0 \times 10^{-7}$  à  $2.0 \times 10^{-7}$  mbar. Et, un deuxième pré-dépôt est réalisé en utilisant  $V_{bias} = -155$  V. Enfin, on enlève le couvercle pour procéder au dépôt de notre échantillon pour des paramètres expérimentaux  $V_{bias}$ ,  $T$  et  $f$  souhaités, où  $V_{bias}$ ,  $T$  et  $f$  sont respectivement le potentiel d'auto-polarisation DC<sup>1</sup>, la durée de temps de dépôt sur le substrat et la fréquence de vibration du porte-échantillon.

### 4.3 Spectres d'absorption

Avant d'effectuer la mesure des spectres d'absorption des nanofluides obtenus, nous avons procédé à une dilution à l'eau déionisée à 1/6 et 1/17, respectivement

---

1. Voir appendice D.

pour les dépôts de 2 min et 5-7 min.

Nous pouvons observer sur les figures 4.3, les spectres d'absorption des nano-fluides obtenus, pour différentes valeurs de la fréquence de vibration  $f$  du porte-échantillon. Nous remarquons alors, que l'absorption se situe dans une gamme de longueurs d'ondes située entre 300 et 500 nm. Ces spectres ressemblent très fortement à ceux de nanoparticules sphériques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de diamètre inférieur à 90 nm, calculé par la théorie de Mie [89] et montrés sur la figure 4.4. Aussi, nous voyons que l'intensité d'absorption augmente avec  $f$ . Toutefois, nous avons observé via la mesure des épaisseurs de la matière déposée sur les substrats de silicium témoins, que l'épaisseur est indépendante de  $f$ . Par conséquent, l'augmentation de l'intensité d'absorption est due à l'augmentation de la taille des NPs. Ce qui signifie que la taille des NPs augmente avec  $f$ . Nous observons un seul pic large dans le spectre, centré sur la longueur d'onde de 340 nm. Ce pic peut correspondre aux transitions entre la bande de valence et celle de conduction du  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec une bande interdite de 2.17 eV (571 nm) [90]. D'après la référence [91], une forte présence de transitions à gap indirect peut être responsable de ce décalage en longueur d'onde et de la largeur du pic de résonance. Quant à l'oxydation, elle peut s'expliquer soit par la présence de bulles d'oxygène emprisonnées dans la PEG-600 ou par l'utilisation de l'eau déionisée pour la dilution des échantillons pour effectuer l'analyse de spectro-photométrie.

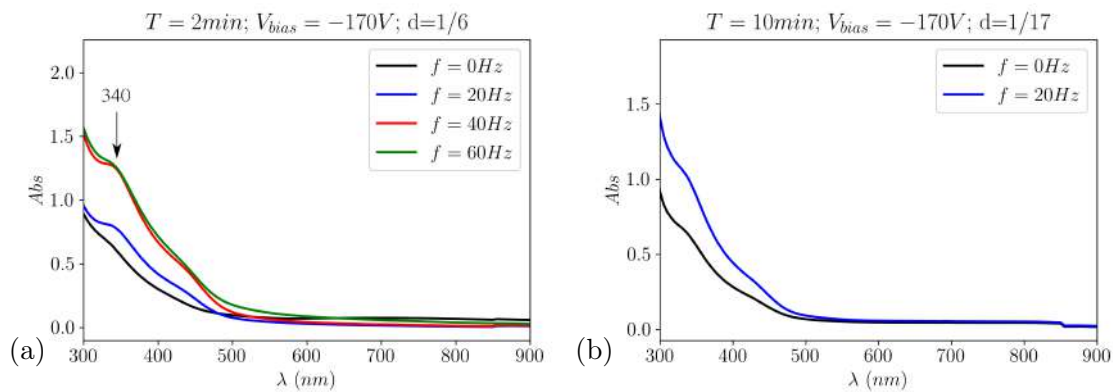


FIGURE 4.3 – Spectres d'absorption du NF Cu pour plusieurs valeurs de  $f$ , (a)  $T=2$  min,  $V_{bias} = -170$  V avec un taux de dilution de 1/6, (b)  $T=10$  min,  $V_{bias} = -170$  V avec un taux de dilution de 1/17.

Nous observons le même comportement sur les figures 4.5 où sont représentés les spectres d'absorption, pour différentes valeurs de  $V_{bias}$  et temps de dépôt  $T_{dep}$ . L'absorption se situe toujours entre 300 et 500 nm pour toutes les valeurs de  $V_{bias}$ , sauf pour  $V_{bias} = -190$  V avec  $T > 2$  min. Pour ces derniers, la courbure des spectres d'absorption ressemblent à celles des NPs de  $\text{CuO}$ , dont les spectres d'absorption

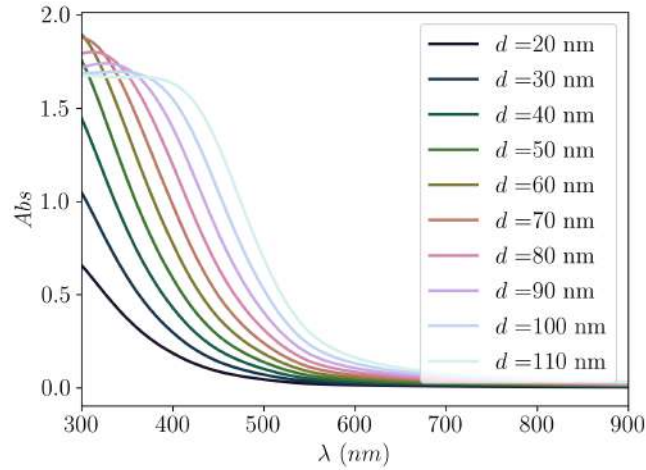


FIGURE 4.4 – Spectre d’absorption de NPs sphériques de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , calculé par la théorie de Mie, pour différents diamètres de nanoparticules.

obtenus pas la théorie de Mie sont représentés dans la figure 4.6. De plus, nous remarquons la présence d’un très large pic d’absorption centré à 730 nm (figures 4.5.b et 4.5.c). Ce pic a été déjà décrit et interprété par la formation de  $\text{CuO}$  sur du  $\text{Cu}_2\text{O}$  [91]. Ceci peut nous conduire à conclure que pour  $V_{bias} = -190$  V avec  $T > 2$  min, nous avons la formation de NPs de  $\text{CuO}$  avec un noyau en  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Ce résultat montre que lorsque  $V_{bias}$  est élevée, les atomes de cuivre acquièrent une grande énergie cinétique lors de leur extraction de la cible et cette excès d’énergie leur permet de s’oxyder plus facilement. Ce résultat renforce plus l’hypothèse que l’oxydation provient de l’oxygène présent dans le PEG-600.

## 4.4 Taille et forme des nanoparticules

Pour mesurer la taille des NPs, nous avons utilisé deux méthodes, l’une est la microscopie à force atomique (AFM) et l’autre, est la diffusion dynamique de la lumière (DLS). L’AFM dispose d’une pointe qui joue le rôle de sonde qui sert à cartographier la surface de l’échantillon, en effectuant un mouvement de balayage suivant les directions  $x$  et  $y$ . A l’approche de la surface, des forces de natures diverses (Van der Waals, électrostatiques, ...) vont apparaître (au plus à 10 nm de la surface) et engendrer un déplacement de la pointe suivant l’axe des  $z$  appelé déflexion  $\delta z$ , la mesure de ce dernier, nous permettra d’avoir un profil de la surface de notre échantillon [92]. Par contre, la DLS est utilisée pour mesurer la distribution de la taille des particules dans une solution colloïdale. Son principe consiste à éclairer la

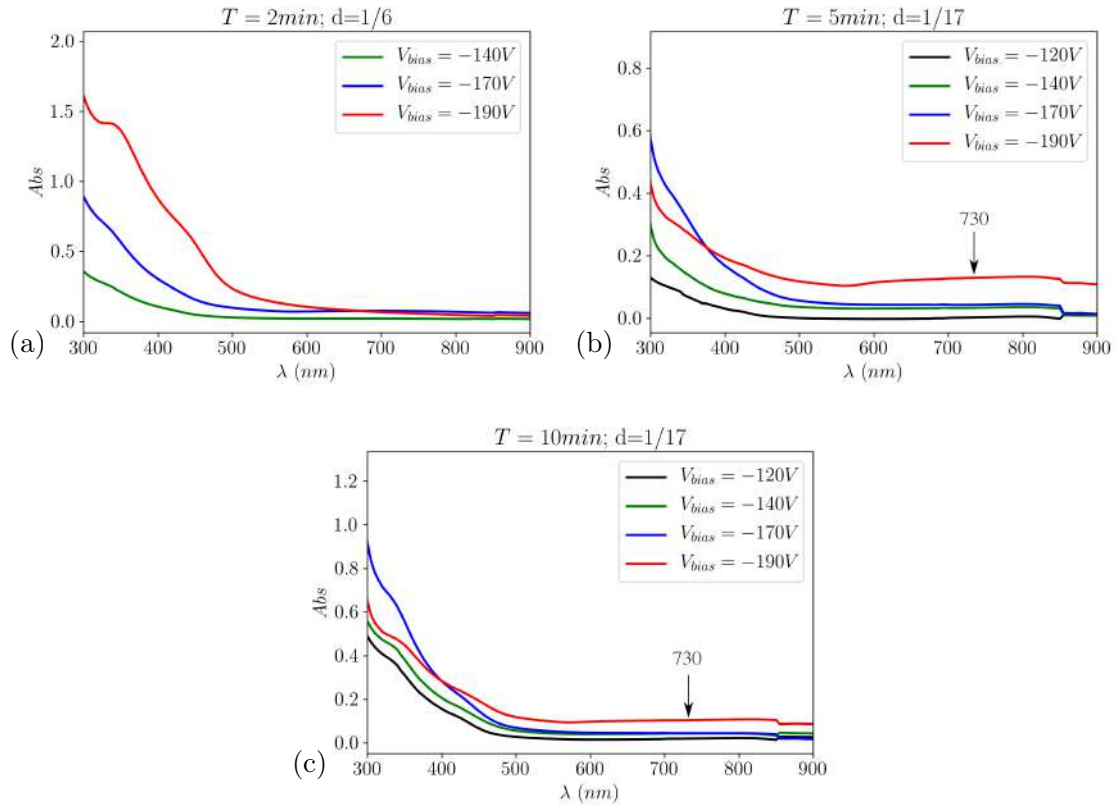


FIGURE 4.5 – Spectres d’absorption du NF Cu pour différentes valeurs de  $V_{bias}$ , (a)  $T=2$  min avec un taux de dilution de  $1/6$ , (b)  $T=5$  min avec un taux de dilution de  $1/17$ , (c)  $T=10$  min avec un taux de dilution de  $1/17$ .

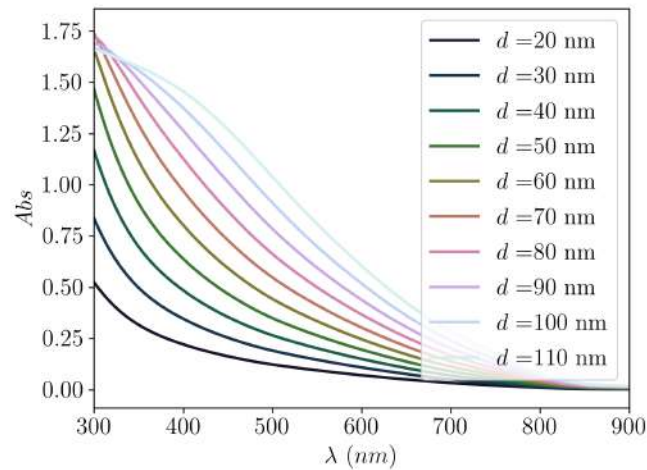


FIGURE 4.6 – Spectre d’absorption de NPs sphériques de CuO, calculé par la théorie de Mie, pour différents diamètres de nanoparticules.

solution par un laser, et par le biais d’un capteur situé à un angle de  $173^\circ$  du faisceau incident, enregistrer l’intensité du rayonnement diffracté en fonction du temps (voir

figure 4.7).

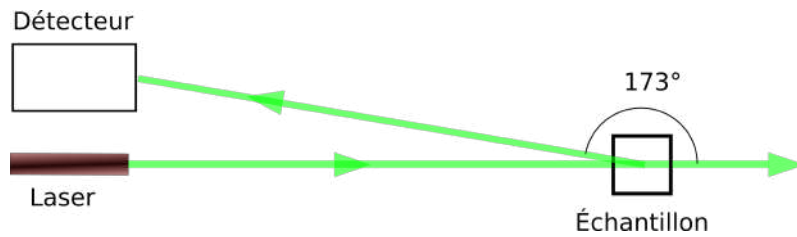


FIGURE 4.7 – Schéma de mesure de la diffusion dynamique de la lumière.

Ensuite, un programme informatique calcule la fonction d'autocorrélation des intensités, et l'interpole par une somme d'exponentielles décroissantes caractérisées par un temps de relaxation. A partir de ce dernier, il devient alors possible de calculer le coefficient de diffusion des particules dans la suspension, et d'en déduire le diamètre de la particule en utilisant la formule de Stokes-Einstein [93].

#### 4.4.1 Microscopie à force atomique

Pour effectuer la mesure par AFM, on dépose une goutte de la suspension non diluée sur un substrat de silicium et on l'étale par centrifugation sur une tournette (induction centrifuge ou spin coating). La figure 4.8 montre une image AFM de l'échantillon avec les paramètres expérimentaux  $V_{bias} = -170V$ ,  $T = 2$  min et  $f = 20$  Hz. Nous observons que la taille des nanoparticules est inhomogène, elle est comprise entre 30 et 90 nm. En outre, il est montré que leur forme est plutôt sphérique.

#### 4.4.2 Diffusion dynamique de la lumière

Nous avons également mesuré la taille des NPs par DLS, avec le dispositif Malvern Zetasizer nano ZS, en utilisant des éprouvettes Malvern DTS1060. Les échantillons ont été dilués avec un taux de dilution de 1/17, en utilisant de l'eau déionisée. Afin de déterminer la distribution des intensités en fonction de la taille des NPs, l'introduction dans le système informatique du dispositif des indices de réfraction  $n$  et d'absorption  $k$  du matériau qui constitue les NPs, à la longueur d'onde du laser ( $\lambda = 633$  nm) est nécessaire. Dans notre cas, les données de Palik [94] ont été considérées pour le  $Cu_2O$ , à savoir  $n = 2.94$  et  $k = 0.11$ , respectivement.

La distribution des intensités en fonction de la taille des NPs et pour ces paramètres est montrée sur la figure 4.9.a. Elle représente le poids de chaque exponentielle décroissante correspondant à chaque taille de NPs (temps de relaxation), dans l'interpolation de la fonction de corrélation de l'intensité du faisceau diffracté. Comme



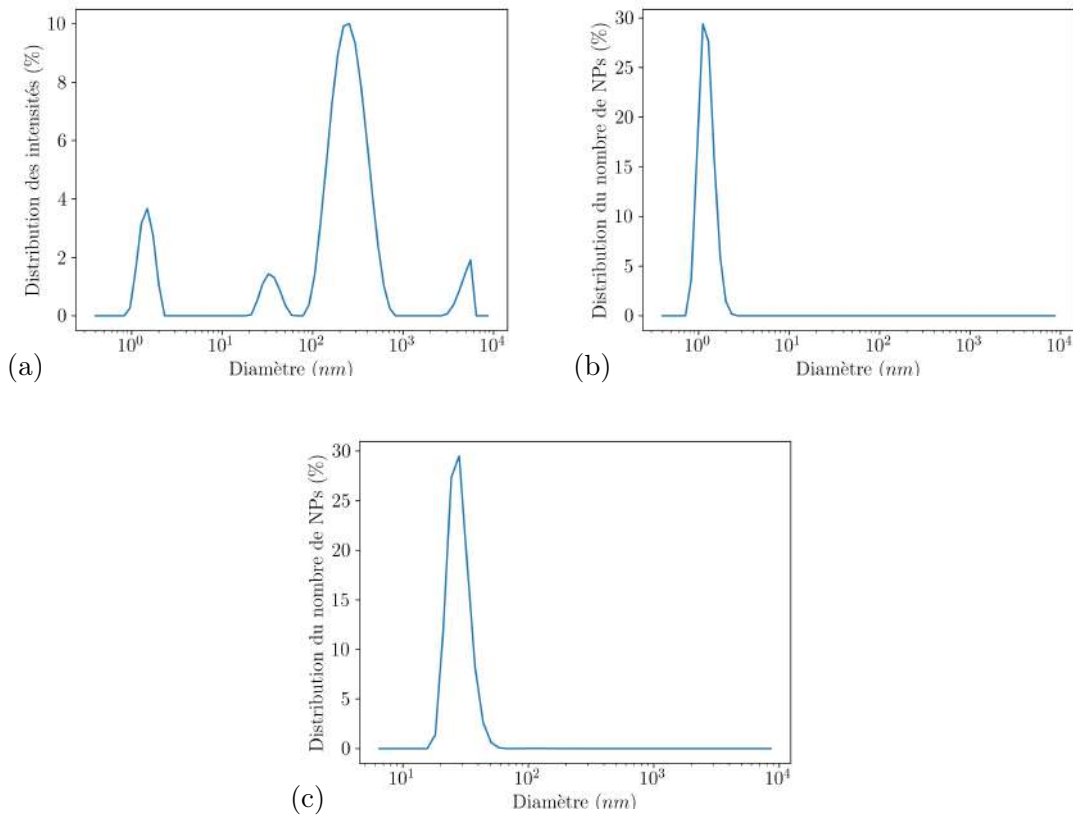


FIGURE 4.9 – (a) Poids de contribution de chaque taille à la diffusion du faisceau laser, pourcentage du nombre de particules en fonction de leur taille (b) en considérant (c) et en négligeant le pic d’intensité situé à 2 nm ( $V_{bias} = -120V$  et  $T = 5$  min).

Les résultats obtenus pour différentes valeurs de  $V_{bias}$  sont montrés sur la figure 4.10.b. On remarque que pour  $V_{bias} \geq -170$  V, on a une diminution de la taille des NPs lorsque  $T$  augmente mais cette diminution est observable que pour de faible duré de dépôt ( $T < 5$  min), mais au delà de  $T = 5$  min,  $T$  n’a aucune influence sur la tailles des NPs. Par contre pour  $V_{bias} = -190$  V, nous avons une forte variation de la taille moyenne de NPs en fonction du temps de dépôt. Pour des tensions inférieures, nous observons la formation de NPs de taille et d’écart en fonction de  $V_{bias}$  plus faibles. On comprend à partir de la figure 4.10.c, qui représente la variation de la taille moyenne des NPs avec  $V_{bias}$ , que la taille des NPs reste à peu près constante pour  $V_{bias} \geq -170$  V et croit fortement au delà. Ceci peut être dû au fait que, dans le cas de grandes tensions, nous avons une grande quantité de matière qui se dépose provoquant une agrégation plus forte de NPs qui conduit au final à la formation de NPs plus grosses.

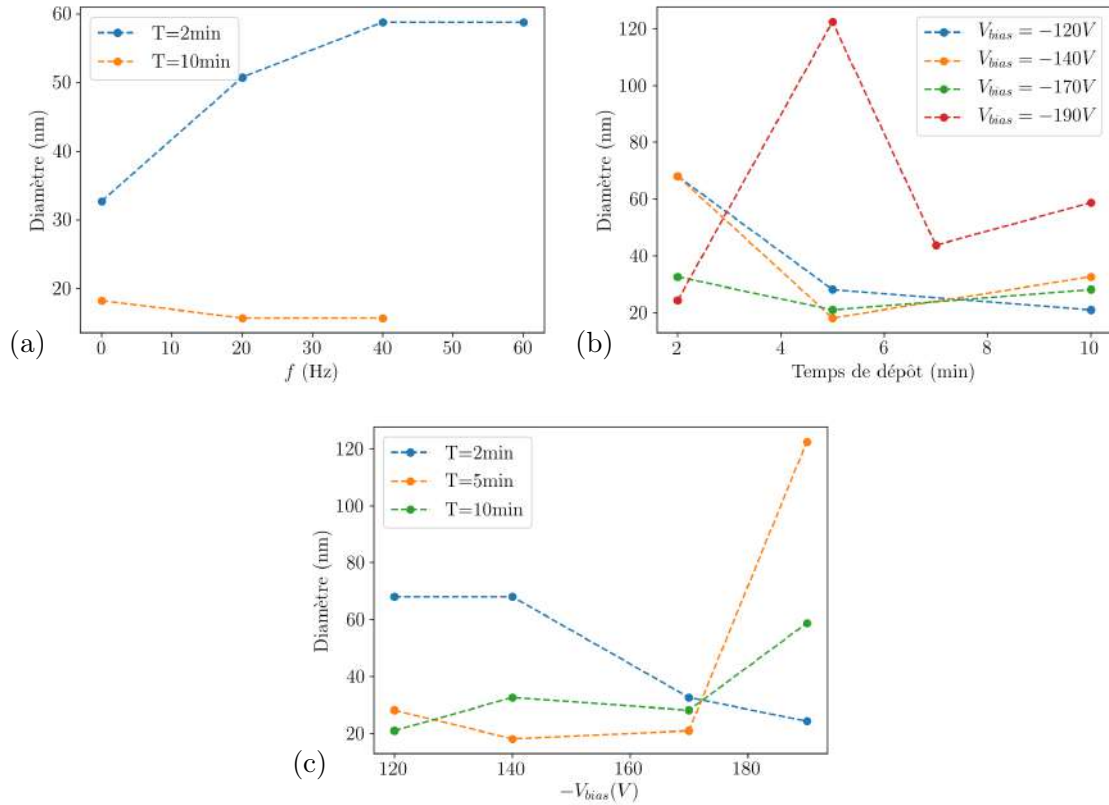


FIGURE 4.10 – Taille moyenne des NPs en fonction (a) de la fréquence de vibration du porte-échantillon  $f$  (avec  $T = 2$  min et  $V_{bias} = -170V$ ), (b) temps de dépôt  $T$  (avec  $f = 0$  Hz) et (c) le potentiel d’auto-polarisation DC  $V_{bias}$  (avec  $f = 0$  Hz) obtenu avec la DLS.

## 4.5 Stabilité des nanofluides

Pour étudier la stabilité des NFs, l’un des moyens possibles, est la mesure du potentiel Zêta ( $\zeta$ ) qui sera défini ci-après. Nous savons que lorsque un solide est en contact avec un liquide polaire, il y a apparition d’une interface appelée double couche électrique telle que montrée sur la figure 4.11 [78, 96].

Elle est donc constituée de deux couches chargées, la première appelée couche de Stern qui contient des ions absorbés par la surface du solide, résultat de réactions chimiques<sup>2</sup>. La deuxième, appelée couche diffuse, est composée d’ions du fluide qui s’agglomèrent autour de la première couche, qui fait écran au champ électrique créé par celle-ci. Dans cette couche diffuse, la partie la plus éloignée de la surface du solide peut se déplacer sous l’influence de contraintes tangentielles. Le plan qui sépare cette partie de celle qui reste attachée à la couche de Stern, est appelé plan de glissement

2. Dans le cas de NPs d’oxyde métallique, elle est le résultat de l’hydroxylation des surfaces des NPs qui interagissent avec les ions  $H_3O^+$  ou  $OH^-$  de l’eau.

(slipping plane en anglais), et la distance entre la surface de la NP et ce plan est appelée longueur de Debye. La valeur du potentiel électrique sur ce plan est appelé le potentiel Zêta.

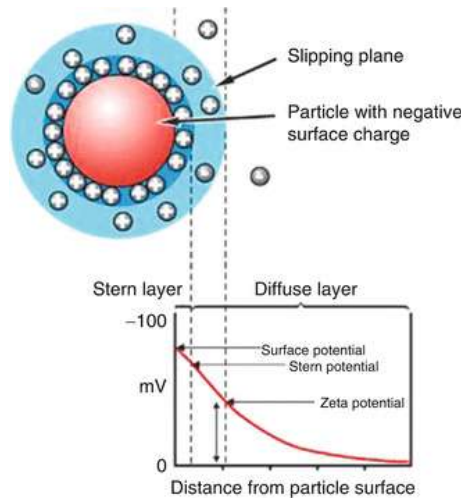


FIGURE 4.11 – Schéma de formation d’une double couche électrique sur la surface d’une NP sphérique, reprinted by permission from Springer Nature : [96], © Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2016).

D’après la théorie DLVO, le potentiel Zêta est un bon indicateur de la stabilité de la dispersion des NPs [78], car il nous informe sur l’intensité de la force de répulsion entre les NPs. Plus la valeur absolue de  $\zeta$  est élevée, plus la force de répulsion est intense et moins les NPs auront tendance à s’agréger. L’évaluation de la stabilité des nanofluides en fonction du potentiel  $\zeta$  est montrée dans le tableau 4.1 [97].

$ \zeta $ (mV)	Évaluation de la stabilité des NFs
[0; 10[	Agrégation rapide
[10; 30[	Instabilité naissante
[30; 40[	Stabilité modéré
[40; 60[	Bonne stabilité
> 60	Excellente stabilité

TABLEAU 4.1 – Évaluation de la stabilité des NPs en fonction du potentiel Zêta [97].

Dans notre cas, pour la mesure de  $\zeta$ , nous avons utilisé le même dispositif Malvern Zetasizer nano ZS, et également les mêmes échantillons utilisés précédemment pour la DLS. Ce dispositif mesure la mobilité électrophorétique en utilisant la méthode de

vélocimétrie laser par effet Doppler et nous en déduisons  $\zeta$  au moyen de l'équation de Henry [93, 98] :

$$\mu_e = \frac{2\epsilon\xi f(\kappa a)}{3\eta}, \quad (4.1)$$

où  $\mu_e$ ,  $\epsilon$  et  $\eta$  sont respectivement la mobilité électrophorétique, la permittivité diélectrique du dispersant et la viscosité du fluide.  $f(\kappa a)$  est la fonction de Henry, c'est une fonction qui dépend de longueur de Debye ( $\kappa$ ) et du rayon de la NP ( $a$ ). Lorsque  $\kappa$  est faible devant  $a$ , ce qui correspond au cas des grosse particules,  $f(\kappa a)$  est prise égale à 1.5, autrement ce qui est souvent le cas pour des NPs de taille inférieure à 100 nm, la fonction de Henry est prise égale à 1.

Pour chacun des échantillons, nous avons mesuré le potentiel  $\zeta$  grâce à la méthode décrite plus haut et en prenant  $f(\kappa a) = 1$ . Les valeurs mesurées en fonction de  $f$ ,  $T$  et  $V_{bias}$  sont montrées sur la figure 4.12. Nous remarquons que la plupart des valeurs de  $\zeta$  apparaissent autour de 30 mV, ce qui permet de classer la stabilité de nos suspensions comme modérée d'après le tableau 4.1. En outre, nous remarquons que  $\zeta$  est dépendant du temps de dépôt et de la tension de décharge  $V_{bias}$ , il augmente avec ces deux paramètres sauf pour  $T = 10$  min, où  $\zeta$  reste presque constant. A noter également, que  $\zeta$  peut atteindre une valeur négative égale à  $-17$  mV. Cette variation est due à la concentration des NPs dans la solution. Pour éviter les effets de la diffusion multiple qui faussent les mesures, nous étions amenés à diluer fortement nos NFs de la même manière comme décrit précédemment. Cependant, l'analyse des épaisseurs du dépôt de cuivre a révélé que la quantité déposée de cuivre augmente avec le temps de dépôt et de  $V_{bias}$ . D'après la référence [99], cette dépendance de  $\zeta$  en fonction de la concentration est observée pour des NFs d'oxyde métallique que pour des concentrations très faibles. Elle est due à l'adsorption des ions de  $\text{HCO}_3^-$  qui proviennent du  $\text{CO}_2$  ambiant dissout dans la solution. Ces ions négatifs diminuent la charge positive de la double couche chargée. Si les échantillons se trouvaient dans les mêmes conditions ambiantes, la concentration de  $\text{CO}_2$  absorbée par les solutions sera quasiment la même. Cela veut dire, que la concentration des ions de  $\text{HCO}_3^-$  sera la même dans tous les échantillons. Donc l'augmentation de la concentration du nombre NPs, va diminuer la part d'ions d' $\text{HCO}_3^-$  adsorbée par chaque NP. Ceci conduit à l'augmentation de  $\zeta$  avec la concentration des NPs, jusqu'à une concentration critique où l'effet de la compensation de charges ne sera plus observable.

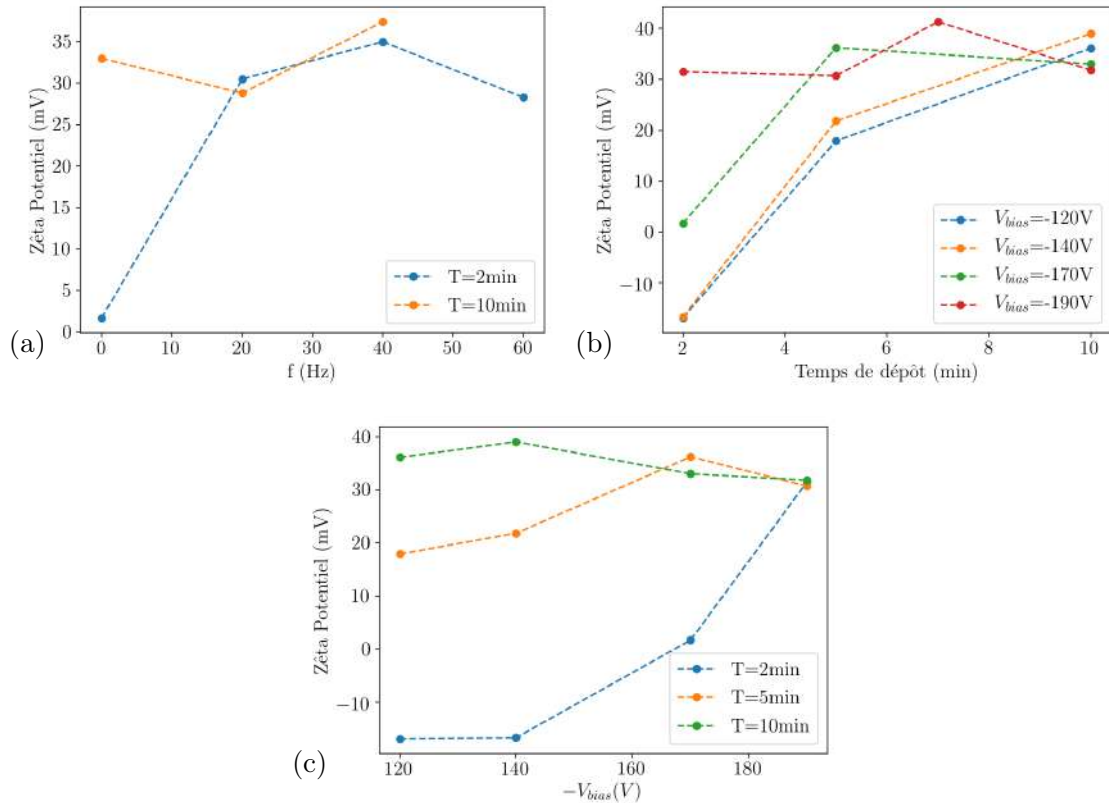


FIGURE 4.12 – Valeur du potentiel Zêta en fonction (a) de la fréquence de vibration du porte-échantillon  $f$  (avec  $T = 2$  min et  $V_{bias} = -170\text{V}$ ), (b) temps de dépôt  $T$  (avec  $f = 0$  Hz) et (c) le potentiel d’auto-polarisation DC  $V_{bias}$  (avec  $f = 0$  Hz).

## 4.6 Conclusion

Ces premières études expérimentales ont porté sur la synthèse et la caractérisation qualitative des suspensions de NPs dans un liquide de polyéthylène-glycol 600. Pour ce faire, la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique a été choisie et utilisée pour la fabrication des nanofluides. Un effort a été porté sur la caractérisation des propriétés morphologiques des nanoparticules par microscopie à force atomique et par diffusion dynamique de la lumière. Ceci a nécessité l’acquisition de certaines compétences relatives au domaine de la mesure et de l’exploitation de dispositifs de procédés plasmas et d’imagerie sublongueurs d’ondes de matériaux. Notre objectif était donc de déterminer les paramètres expérimentaux optimaux assurant une meilleure stabilité des nanofluides fabriqués. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l’influence de la fréquence de vibration du porte-échantillon, du temps de dépôt et du potentiel d’auto-polarisation DC sur la taille des nanoparticules. Il a été montré la formation de NPs de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec des tailles variant de 10 à 120 nm. Dans les mesures de la mobilité électrophorétique et des calculs des potentiels zêta

---

effectués, il a été également trouvé que la stabilité de la suspension est modérée. D'un point de vue plus applicatif, cette étude constitue une première étape qui vise à la réalisation et à l'optimisation de distillateurs solaires d'eau saumâtre à base de nanofluides. Néanmoins, si le projet semble simple en apparence, l'expérience montre que sa réalisation est complexe, multidisciplinaire et donc coûteuse en temps. Ces raisons expliquent que ce travail n'a pas pu être entamé dans le cadre de cette thèse. Néanmoins, cette thématique pourrait constituer une continuation de notre travail postdoctorat.



# Conclusion générale

L'objectif de cette thèse de doctorat était d'étudier le comportement thermique des nanofluides, dans le but d'améliorer la productivité des distillateurs solaires. Pour comprendre les subtilités des phénomènes de transport thermique des nanofluides, nous avons vu qu'il était nécessaire de développer une étude théorique à l'échelle microscopique, différente de celles réalisées à partir de modèles classiques macroscopiques, souvent insuffisants pour la détermination des coefficients de transfert thermique. Cette approche microscopique, nous a permis d'obtenir de nombreux résultats. Nous avons démontré que la conductivité thermique des nanofluides pouvait atteindre des taux importants et était en très bon accord avec les données expérimentales. Cette étude théorique a nécessité l'acquisition de nombreuses compétences relatives au domaine de la physique statistique d'équilibre et hors d'équilibre, et de la théorie de la réponse linéaire. Ceci nous a permis de déterminer les expressions des coefficients de transport à partir de la fluctuation dynamique à l'équilibre des atomes du nanofluide. Dans ce contexte, un code de calcul basé sur la méthode de dynamique moléculaire classique a été développé, et nous a permis d'obtenir de nombreux résultats de simulation.

Cette étude a souligné, le rôle déterminant joué par l'interface solide/liquide sur la caractérisation des transferts thermiques, dans les nanofluides Cuivre/Argon étudiés. Elle a permis d'abord, de mettre en évidence l'influence de certains paramètres, tels que la concentration, la mouillabilité, la taille des nanoparticules de cuivre sur la conductivité thermique du nanofluide. De plus, cette étude a également mis en évidence une importante contribution de la "NanoLayer Interface" à la conductivité thermique du nanofluide.

Les interprétations qui ont accompagné ces résultats nous ont permis d'avancer les conclusions suivantes :

Nous avons observé une augmentation de la conductivité thermique avec la concentration et la mouillabilité des nanoparticules de cuivre. L'étude de la densité des atomes d'argon autour des nanoparticules de cuivre, a montré l'apparition à l'interface liquide/nanoparticule, d'une zone (nanolayer interface) d'épaisseur de l'ordre

d'un nanomètre, avec une forte densité d'argon dont la structure atomique est ordonnée.

Ensuite, l'étude du comportement dynamique des atomes de la "nanolayer interface", via la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses a montré que les atomes d'argon ont un très faible coefficient d'autodiffusion, comparé à celui de l'argon liquide. En outre, nous avons observé la création de nouveaux modes de vibration de hautes fréquences, qui se rapprochent des fréquences des modes de vibration des atomes de cuivre des nanoparticules. Ce comportement, traduisant la diminution de la résistance de Kapitza à l'interface nanoparticule-liquide, induit une augmentation du libre parcours moyen des modes de vibration de la nanoparticule. A partir de là, une conclusion peut être tirée sur la prépondérance du rôle de cette "nanolayer interface" dans l'amélioration de la conductivité thermique des nanofluides.

Concernant la partie expérimentale, en utilisant la méthode de dépôt RF plasma avec une cible en cuivre, et du polyéthylène glycol 600 comme substrat, nous avons pu synthétiser des nanoparticules d'oxyde de cuivre, de 10 à 120 nm de diamètre. Dans un premier temps, pour un temps de dépôt de 2 min, nous avons observé un surprenant effet de la fréquence de vibration du porte-échantillon pour lequel le diamètre des nanoparticules était d'autant plus grand que la fréquence de vibration du porte-échantillon était plus importante. Ce résultat paraît important, car il offre la possibilité de contrôler la taille des nanoparticules. Ensuite, grâce à la mesure du potentiel Zêta, nous avons montré que la stabilité en suspension des nanoparticules d'oxyde de cuivre dans de l'eau déionisée est modérée, jugée satisfaisante mais non optimale.

Cette étude a de plus permis de mettre en évidence, une absorption optique des nanofluides dans la gamme spectrale 300-500 nm plus importante, comparativement au fluide sans nanoparticules. Ce comportement justifie les bonnes propriétés des nanoparticules métalliques dans la collection de l'énergie solaire en vue d'une bonne diffusivité thermique dans les fluides. Il démontre l'intérêt d'utiliser des nanofluides pour améliorer la productivité des alambics solaires. Cette étude expérimentale a pu être réalisée grâce à la disponibilité de la méthode de dépôts par plasma et des techniques de caractérisation, à savoir la spectrophotométrie, la microscopie à force atomique et la diffraction dynamique de la lumière, dont la prise en main a constitué une partie importante de ce travail. Néanmoins, si la synthèse des nanofluides paraît simple en apparence, l'expérience montre que leur réalisation est complexe et coûteuse en temps, ce qui explique que des mesures de conductivité thermique pour les liquides purs et les nanofluides, sous différentes conditions, n'ont pas pu

être réalisées dans le cadre de cette thèse.

En perspectives, d'un point de vue théorique, il nous paraît intéressant que des efforts se concentrent sur la prise en compte de l'interaction électron-phonon, un des principaux phénomènes impliqué dans la conversion photo-thermique [23]. Ceci nous permettra également de déterminer la contribution à la conductivité thermique du nanofluide, des électrons de conduction des nanoparticules, via la création de nouveaux phonons [100]. Pour ce faire, des calculs DFT (Density functional theory) couplés à la méthode théorie des perturbations à N corps [101, 102] pourraient être envisagés dans le futur.

D'un point de vue expérimental, d'une part, il semble intéressant de poursuivre l'étude réalisée par l'intégration d'instrumentation permettant d'étudier les propriétés de transport de chaleur des nanofluides synthétisés. Il nous paraît intéressant d'autre part, d'améliorer la stabilité des suspensions et de tester d'autres types de matériaux.

D'un point de vue applicatif, l'ensemble de ces études pourraient conduire à l'optimisation de la productivité des distillateurs solaires.



# Annexe A

## Intégration des équations du mouvement

### A.1 Ensemble NVE

Dans notre travail, pour intégrer numériquement les équations de mouvement, nous avons utilisé la méthode développée par Tuckerman *et al.* [103]. Celle-ci consiste à discrétiser l'opérateur propagateur  $\exp(i\mathcal{L}t)$  de l'équation de Liouville des variables dynamiques (eq.2.5), en utilisant le théorème de Trotter [27, 103, 104] :

$$\begin{aligned}\exp(i\mathcal{L}t) &= \left( \exp\left(i(\mathcal{L}_r + \mathcal{L}_v) \frac{t}{P}\right) \right)^P \\ &= \left( \exp\left(i\mathcal{L}_v \frac{\delta t}{2}\right) \exp(i\mathcal{L}_r \delta t) \exp\left(i\mathcal{L}_v \frac{\delta t}{2}\right) \right)^P\end{aligned}\quad (\text{A.1})$$

L'action de l'opérateur  $\exp(i\mathcal{L}_r \delta t)$  sur une variable dynamique  $A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$  en lui appliquant un développement limité, nous donne<sup>1</sup> :

$$\begin{aligned}\exp(i\mathcal{L}_r \delta t) A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^N \frac{\delta t^n}{n!} \sum_{\alpha=x,y,z} \dot{r}_{\alpha k}^n \frac{\partial^n}{\partial r_{\alpha k}^n} A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) \\ &= A((\mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{v}}(t)\delta t)^N, \mathbf{p}^N(t))\end{aligned}\quad (\text{A.2})$$

et pour l'opérateur  $\exp(i\mathcal{L}_p \delta t)$  :

$$\exp(i\mathcal{L}_p \delta t) A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = A(\mathbf{r}^N(t), (\mathbf{p}(t) + \mathbf{F}(t)\delta t)^N). \quad (\text{A.3})$$

Ces opérateurs agissent sur la variable dynamique  $A$  en faisant évoluer ses variables de phase avec un pas de temps  $\delta t$ . Donc l'opérateur A.1 vas faire évoluer les variables

---

1.  $\mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}$

de phase du système suivant l'algorithme 1, qui est connu sous le nom de l'algorithme Verlet Vitesse.

---

**Algorithme 1** : Algorithme Verlet Vitesse

---

```

tant que  $t < t_{max}$  faire
   $\mathbf{v}_i \leftarrow \mathbf{v}_i + \frac{\delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_i}{m_i};$ 
   $\mathbf{r}_i \leftarrow \mathbf{r}_i + \delta t \mathbf{v}_i;$ 
   $\mathbf{F}_i \leftarrow \text{CalculForces}(\mathbf{r}_i);$ 
   $\mathbf{v}_i \leftarrow \mathbf{v}_i + \frac{\delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_i}{m_i};$ 
   $t \leftarrow t + \delta t;$ 
fin

```

---

Pour optimiser le temps de calcul, nous avons utilisé l'algorithme de cellules, développé par Heinz et Hünenberger [105].

## A.2 Ensemble NVT

Pour équilibrer le système simulé à une température  $T_0$ , nous avons utilisé le thermostat de Nosé-Hoover. Initialement introduite par Nosé [106, 107], cette méthode consiste à simuler un réservoir comme étant une particule fictive qui possède une position artificielle  $s$ , une vitesse  $\dot{s}$  et une masse  $Q$ . Cette particule fictive va interagir avec les particules du système, soit en augmentant ou en diminuant leurs vitesses afin de les équilibrer à température moyenne  $T_0$ . Cette interaction s'exprime par l'Hamiltonien suivant :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + (3N + 1)k_B T_0 \ln s. \quad (\text{A.4})$$

Les deux premiers termes représentent les énergies cinétique et potentiels des  $N$  particules du système, les deux derniers sont les énergies cinétique et potentiel du réservoir. Le dernier terme (l'énergie potentiel du réservoir) est ainsi défini pour avoir une distribution canonique pour les  $N$  particules. La variable  $s$  réajuste les variables de phase des  $N$  particules et le pas de temps comme suit :  $r' = r$ ,  $p' = p/s$  et  $\delta t' = \delta t/s$ . L'inconvénient de la méthode de Nosé, c'est qu'elle modifie le pas de temps à chaque itération. Mais cette contrainte a été éliminée par Hoover [108], en récrivant l'influence du réservoir sur les particules du système, comme étant une force de friction qui s'applique sur toutes les particules, dont le coefficient de friction

est  $p_\xi = p_s$ . Cela donne les équations du mouvement suivantes :

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{p_\xi}{Q} \mathbf{p}_i \\ \dot{p}_\xi &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - 3Nk_B T_0 \\ \dot{\xi} &= \frac{\dot{s}}{s} = \frac{p_\xi}{Q}\end{aligned}$$

Mais cette méthode présente un problème, elle n'arrive pas à reproduire une dynamique ergodique pour les systèmes avec de faible nombre de particules ou à des systèmes avec des molécules rigides [108-110]. Cela est dû au faible nombre de degrés de libertés que possède le réservoir ( $s$  et  $p_s$ ). Une solution à ce problème a été proposée par Martyna *et al.* [58], ils proposent d'utiliser une chaîne de  $M$  thermostats Nosé-Hoover. Le premier thermostat interagit avec les  $N$  particules du système, et chaque un des autres va agir sur un autre thermostat suivant un ordre prédéfini. La discrétisation des équations de mouvement par cette méthode, a été réalisée en utilisant le théorème de Trotter, tel que décrit dans les références [27, 104, 111].

### A.3 Ensemble NPT

Pour contrôler la pression du système, nous avons utilisé la méthode de Martyna *et al.* [59]. Cette méthode impose une pression extérieur au système en faisant varier le volume de la boîte de simulation. En faisant ceci, elle réajuste les positions et les vitesses de toutes les particules via ces équations du mouvement :

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i - \left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i\end{aligned}$$

où  $N$ ,  $p_{\xi_1}$  et  $Q_1$  sont respectivement le nombre de particules, la quantité de mouvement et la masse fictive du thermostat qui est connecté aux particules (le thermostat fait partie de la chaîne Nosé-Hoover).  $p_\epsilon$  et  $W$  sont respectivement la quantité de mouvement et la masse fictive du barostat, la position fictive de barostat est  $\epsilon = \ln(V/V_0)$ , où  $V$  est le volume instantané de la boîte de simulation et  $V_0$  son volume initiale. La dynamique du barostat est décrite par ces équations :

$$\begin{aligned}\dot{V} &= \frac{3V}{W} p_\epsilon \\ \dot{p}_\epsilon &= 3V (P_{int} - P_{ext}) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} p_\epsilon\end{aligned}$$

où  $P_{ext}$  est la pression extérieure appliquée et  $P_{int}$  est la pression intérieure instantanée qui règne dans le système, qui est calculée comme suit :

$$P_{ext} = \frac{1}{3V} \left( \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{m_i} + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right) - 3V \frac{\partial U}{\partial V} \right) \quad (\text{A.5})$$

où  $U$  est l'énergie potentielle du système.

Pour la discrétisation de ces équations, nous avons utilisé le théorème de Trotter, tel que décrit dans les références [27, 60]

# Annexe B

## Calcul de la fonction d'autocorrélation du flux de chaleur et de la conductivité thermique

### B.1 Flux de chaleur

Le flux de chaleur totale et le flux de diffusion de chaque espèce sont calculés et enregistrés à chaque itération. Concernant l'enthalpie partielle, nous avons calculé et enregistré à chaque itération l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et le terme de collisions  $\sum_i^{N_s} \sum_{j \neq i}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}$  de chaque espèce, puis à la fin, nous avons calculé leurs valeurs moyennes, en utilisant la moyenne temporelle (eq.3.4). Après avoir obtenu tous ces termes, nous avons calculé le flux de chaleur de conduction en utilisant l'équation 3.2.

### B.2 Fonction d'autocorrélation du flux de chaleur

Le calcul de la HACF à un instant  $\tau_n = n\delta t$  s'effectue via la discrétisation de l'équation 3.5, qui nous donne :

$$\langle \mathbf{j}_h(0) \cdot \mathbf{j}_h(\tau_n = n\delta t) \rangle = \frac{1}{N-n} \sum_{i=0}^{N-n} \mathbf{j}_h(i\delta t) \cdot \mathbf{j}_h((i+n)\delta t) \quad (\text{B.1})$$

avec,  $N$  le nombre de pas de temps, où le flux de chaleur est calculé. A la fin, la HACF est moyennée sur 12 lancements indépendants.

### B.3 Conductivité thermique

Le calcul de la conductivité thermique s'effectue par intégration temporelle numérique de la HACF, en utilisant la méthode des trapèzes [29] :

$$\lambda(\tau_n) = \frac{\delta t}{3Vk_B T^2} \sum_{j=0}^n \frac{1}{N-j} \sum_{i=0}^{N-j} \mathbf{j}_h(i\delta t) \cdot \mathbf{j}_h((i+j)\delta t) \quad (\text{B.2})$$

puis cette fonction est moyennée sur les 12 lancements indépendants. Ceci nous donne une fonction comme celle représentée sur figure B.1. A partir de cette dernière, nous calculons le conductivité comme étant la moyenne effectuée dans la zone "plate" (entre 10 et 60 ps).

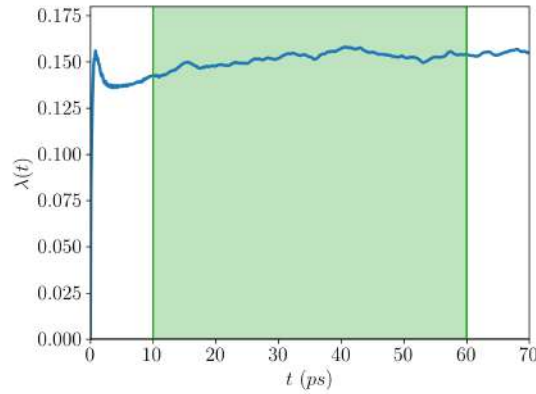


FIGURE B.1 – Intégrale HACF pour  $\phi = 2.0\%$ ,  $c = 1$  et le diamètre des NPs est de 2.7nm.

# Annexe C

## Calcul du spectre de la fonction d'autocorrélation des vitesses

Pour calculer le spectre de la VACF, nous avons commencé par calculer la VACF moyenne de chaque type d'atomes pour une période de  $10^4$  pas temps, en utilisant la fonction suivante :

$$C_{\alpha}(t) = \frac{1}{3N_{\alpha}} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \quad (\text{C.1})$$

où  $N_{\alpha}$  est le nombre d'atomes d'espèce  $\alpha$ . Ensuite, la VACF finale est obtenue en faisant la moyenne sur l'ensemble de la simulation ( $10^6$  pas de temps dans l'ensemble NVE) et puis sur 12 lancements indépendants. La liste des atomes d'Ar situés dans la NLI, est obtenue en listant tous les atomes d'Ar situés à une distance inférieure donné (qui dépend de la taille de la NP), du centre de masse des NPs. Cette liste est mise à jour tous les  $10^4$  pas de temps. Enfin, le spectre de la VACF est obtenu, en effectuant une transformée de Fourier rapide (FFT) de la VACF à l'aide de la bibliothèque Python Numpy.



# Annexe D

## Dépôt plasma

### D.1 Plasma radio fréquence

Un plasma est un gaz ionisé, qui contient des charges positives (ions), des charges négatives (généralement des électrons) et des atomes ou molécules neutres. Sa principale caractéristique est que la distribution de ces différents composants lui assure une quasi-neutralité de charge électrique. Pour générer un plasma dans un laboratoire, une source d'énergie externe est nécessaire pour entretenir le plasma pour des durées suffisamment longues. La méthode la plus simple mais aussi la plus utilisée est la décharge électrique, continue ou alternative. Cette méthode consiste à appliquer entre deux électrodes une tension continue ou alternative. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé une source de tension radio fréquence (RF) de 13.56 MHz, enfermée dans une enceinte remplie d'un gaz neutre (dans notre cas l'argon) à basse pression ( $6.0 \times 10^{-2}$  mbar). La tension appliquée aux électrodes apporte un gain d'énergie aux électrons du gaz neutre. L'accélération qui en résulte ionise par collisions les atomes initialement neutres. Ces atomes ionisés, seront ensuite utilisés pour bombarder une des électrode pour lui arracher des atomes qui vont venir se déposer sur un substrat, pour effectuer le dépôt.

### D.2 Potentiel d'auto-polarisation DC ( $V_{bias}$ )

Lorsque les électrodes sont alimentées avec un tension alternative RF, le plasma commence à se former. Puis, comme les électrons ont une plus faible masse que les ions, ils sont facilement entraînés dans les deux sens par le champ électrique et frappent l'électrode alimentée chaque moitié alternative du cycle RF. Un condensateur de blocage, disponible dans le circuit de réglage, agit comme conducteur pour le champ RF mais agit également comme isolateur pour un champ DC auto-induit.

L'impact des électrons sur l'électrode alimentée permet l'accumulation d'un champ continu négatif en plus du champ alternatif. Ce potentiel négatif continu est appelé le potentiel d'auto-polarisation DC ( $V_{bias}$ ). Ce potentiel a une grande importance car il crée un champ électrique qui permet d'accélérer les ions positifs vers la cathode qui joue le rôle de cible, et permet d'augmenter le nombre de collisions qui conduisent à arracher plus d'atomes de la cible, mais aussi à leur offrir une plus grande vitesse de départ car les ions possèdent une plus grande vitesse lorsque  $V_{bias}$  est élevée. Par conséquent, lors de la collision, les ions vont transmettre une plus grande quantité de mouvement aux atomes arrachés de la cible. Ce qui conduit à augmenter le flux d'atomes qui vont se déposer sur le substrat.

### D.3 Cathode magnétron

Pour confiner le plasma créé près de la cathode, afin d'augmenter le nombre de collisions avec la cible, mais aussi pour éloigner le plasma du substrat afin de l'empêcher d'interagir avec ce dernier, nous utilisons une cathode magnétron [112]. Cette cathode est constituée d'une cible qui joue le rôle de cathode alimentée par un courant RF, qui est accrochée à des aimants permanents qui engendrent la création d'un champ magnétique proche de la cathode (voir figure D.1).

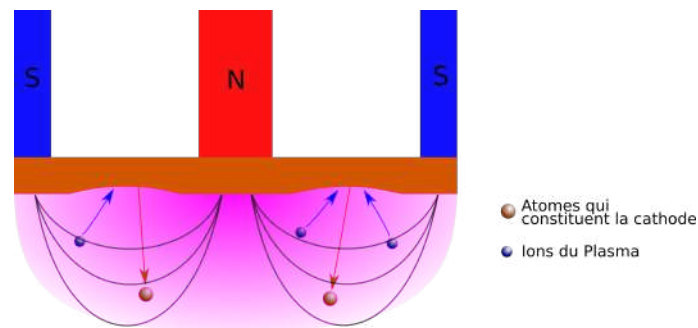


FIGURE D.1 – Schéma d'une cathode magnétron.

Ces lignes de champs vont attirer les électrons du plasma vers la cathode, et ils vont entrer en collision avec les atomes du gaz inerte qui se situe près de la cathode et cela va induire leur ionisation. Ce qui conduit à l'augmentation de la densité du plasma près de la cathode dans les zones où les lignes de champ magnétique sont intenses. Cela conduit à une plus grande érosion de la cible dans la zone située entre les aimants permanents, cette zone est appelée *racetrack* [112].

# Bibliographie

- [1] S. U. CHOI et J. A. EASTMAN, *Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles*, rapp. tech. (Argonne National Lab., IL (United States), 1995).
- [2] J. A. EASTMAN, S. CHOI, S. LI, W YU et L. THOMPSON, « Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles », *Applied physics letters* **78**, 718-720 (2001).
- [3] M. GUPTA, V. SINGH, R. KUMAR et Z SAID, « A review on thermophysical properties of nanofluids and heat transfer applications », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **74**, 638-670 (2017).
- [4] S. ÖZERİNÇ, S. KAKAÇ et A. G. YAZICIOĞLU, « Enhanced thermal conductivity of nanofluids : a state-of-the-art review », *Microfluidics and Nanofluidics* **8**, 145-170 (2010).
- [5] J. C. MAXWELL, *A treatise on electricity and magnetism (vol i)* (Oxford : Clarendon Press, 1873).
- [6] R. L. HAMILTON et O. K. CROSSER, « Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems », *Industrial & Engineering chemistry fundamentals* **1**, 187-191 (1962).
- [7] S. K. DAS, S. U. CHOI, W. YU et T PRADEEP, *Nanofluids : science and technology* (John Wiley & Sons, 2007).
- [8] C. KLEINSTREUER et Y. FENG, « Experimental and theoretical studies of nanofluid thermal conductivity enhancement : a review », *Nanoscale research letters* **6**, 1-13 (2011).
- [9] E. A. CORONADO, E. R. ENCINA et F. D. STEFANI, « Optical properties of metallic nanoparticles : manipulating light, heat and forces at the nanoscale », *Nanoscale* **3**, 4042-4059 (2011).
- [10] P. KEBLINSKI, S. PHILLPOT, S. CHOI et J. EASTMAN, « Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids) », *International journal of heat and mass transfer* **45**, 855-863 (2002).

- 
- [11] S. P. JANG et S. U. CHOI, « Role of brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids », *Applied physics letters* **84**, 4316-4318 (2004).
- [12] C.-J. YU, A. RICHTER, A DATTA, M. DURBIN et P DUTTA, « Observation of molecular layering in thin liquid films using x-ray reflectivity », *Physical Review Letters* **82**, 2326 (1999).
- [13] J. EAPEN, J. LI et S. YIP, « Beyond the maxwell limit : thermal conduction in nanofluids with percolating fluid structures », *Physical Review E* **76**, 062501 (2007).
- [14] J. EAPEN, J. LI et S. YIP, « Mechanism of thermal transport in dilute nanocolloids », *Physical review letters* **98**, 028302 (2007).
- [15] P. SACHDEVA et R. KUMAR, « Effect of hydration layer and surface wettability in enhancing thermal conductivity of nanofluids », *Applied Physics Letters* **95**, 223105 (2009).
- [16] Z. LIANG et M. HU, « Tutorial : determination of thermal boundary resistance by molecular dynamics simulations », *Journal of Applied Physics* **123**, 191101 (2018).
- [17] B. H. KIM, A. BESKOK et T. CAGIN, « Molecular dynamics simulations of thermal resistance at the liquid-solid interface », *The Journal of chemical physics* **129**, 174701 (2008).
- [18] A. S. TASCINI, J. ARMSTRONG, E. CHIAVAZZO, M. FASANO, P. ASINARI et F. BRESME, « Thermal transport across nanoparticle–fluid interfaces : the interplay of interfacial curvature and nanoparticle–fluid interactions », *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 3244-3253 (2017).
- [19] S. A. MIRMOHAMMADI, M. BEHI, Y. GAN et L. SHEN, « Particle-shape-, temperature-, and concentration-dependent thermal conductivity and viscosity of nanofluids », *Physical Review E* **99**, 043109 (2019).
- [20] Z. LIANG et H.-L. TSAI, « Thermal conductivity of interfacial layers in nanofluids », *Physical Review E* **83**, 041602 (2011).
- [21] Z. TIAN, K. ESFARJANI, J. SHIOMI, A. S. HENRY et G. CHEN, « On the importance of optical phonons to thermal conductivity in nanostructures », *Applied Physics Letters* **99**, 053122 (2011).
- [22] G. DOMINGUES, S. VOLZ, K. JOULAIN et J.-J. GREFFET, « Heat transfer between two nanoparticles through near field interaction », *Physical review letters* **94**, 085901 (2005).

- [23] M. L. BRONGERSMA, N. J. HALAS et P. NORDLANDER, « Plasmon-induced hot carrier science and technology », *Nature nanotechnology* **10**, 25-34 (2015).
- [24] X. LI, D. XIAO et Z. ZHANG, « Landau damping of quantum plasmons in metal nanostructures », *New Journal of Physics* **15**, 023011 (2013).
- [25] Y. GAO, Z. YUAN et S. GAO, « Semiclassical approach to plasmon–electron coupling and Landau damping of surface plasmons », *The Journal of chemical physics* **134**, 134702 (2011).
- [26] O. NEUMANN, A. S. URBAN, J. DAY, S. LAL, P. NORDLANDER et N. J. HALAS, « Solar vapor generation enabled by nanoparticles », *ACS nano* **7**, 42-49 (2013).
- [27] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY, *Computer simulation of liquids* (Oxford university press, 2017).
- [28] B. D. TODD et P. J. DAVIS, *Nonequilibrium molecular dynamics : theory, algorithms and applications* (Cambridge University Press, 2017).
- [29] P. K. SCHELLING, S. R. PHILLPOT et P. KEBLINSKI, « Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity », *Physical Review B* **65**, 144306 (2002).
- [30] N. POTTIER, *Physique statistique hors d'équilibre : processus irréversibles linéaires* (EDP Sciences, 2007).
- [31] J.-L. BRETONNET, *Théorie microscopique des liquides : physique statistique, interactions, équations intégrales, systèmes hors d'équilibre, modélisation* (Ellipses, 2010).
- [32] D. EVANS et G. MORRISS, *Statistical mechanics of nonequilibrium liquids* (Cambridge University Press, 2008).
- [33] H. J. M. HANLEY, *Transport phenomena in fluids* (Marcel Dekker, 1969).
- [34] R. KUBO, « Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems », *Journal of the Physical Society of Japan* **12**, 570-586 (1957).
- [35] S. R. DE GROOT et P. MAZUR, *Non-equilibrium thermodynamics* (Dover Publications, Inc, 1987).
- [36] T. HOCQUET, « Physique des transports (théorie classique) », *Lecture, Université Pierre et Marie Curie, France*, jan. 2016.

- [37] J. H. IRVING et J. G. KIRKWOOD, « The statistical mechanical theory of transport processes. iv. the equations of hydrodynamics », *The Journal of chemical physics* **18**, 817-829 (1950).
- [38] R. ZWANZIG, « Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics », *Annual Review of Physical Chemistry* **16**, 67-102 (1965).
- [39] H. MORI, « Statistical-mechanical theory of transport in fluids », *Physical Review* **112**, 1829 (1958).
- [40] D. A. MCQUARRIE, *Statistical mechanics* (Harper & Row, 1976).
- [41] N. H. MARCH et M. P. TOSI, *Introduction to liquid state physics* (World Scientific, 2002).
- [42] V. BRAZHKIN, Y. D. FOMIN, A. LYAPIN, V. RYZHOV, E. TSIOK et K. TRACHENKO, « “liquid-gas” transition in the supercritical region : fundamental changes in the particle dynamics », *Physical review letters* **111**, 145901 (2013).
- [43] V. BRAZHKIN, Y. D. FOMIN, A. LYAPIN, V. RYZHOV et K TRACHENKO, « Two liquid states of matter : a dynamic line on a phase diagram », *Physical Review E* **85**, 031203 (2012).
- [44] J.-P. HANSEN et I. R. MCDONALD, *Theory of simple liquids : with applications to soft matter* (Academic Press, 2013).
- [45] J. EAPEN, « Transport modeling of simple fluids and nano-colloids : thermal conduction mechanisms and coarse projection », eng, thèse de doct. (Massachusetts Institute of Technology, 2006).
- [46] L. D. LANDAU et E. M. LIFCHITZ, *Physique théorique. tome v, physique statistique* (Editions Mir, 1967).
- [47] R VOGELSANG, C HOHEISEL et G CICCOTTI, « Thermal conductivity of the lennard-jones liquid by molecular dynamics calculations », *The Journal of chemical physics* **86**, 6371-6375 (1987).
- [48] J.-P. HANSEN et L. VERLET, « Phase transitions of the lennard-jones system », *physical Review* **184**, 151 (1969).
- [49] I. MCDONALD et K SINGER, « Calculation of thermodynamic properties of liquid argon from lennard-jones parameters by a monte carlo method », *Discussions of the Faraday Society* **43**, 40-49 (1967).

- [50] A. MCGAUGHEY et M KAVIANY, « Thermal conductivity decomposition and analysis using molecular dynamics simulations. part i. lennard-jones argon », *International Journal of Heat and Mass Transfer* **47**, 1783-1798 (2004).
- [51] M. S. DAW et M. I. BASKES, « Embedded-atom method : derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals », *Physical Review B* **29**, 6443 (1984).
- [52] M. S. DAW, S. M. FOILES et M. I. BASKES, « The embedded-atom method : a review of theory and applications », *Materials Science Reports* **9**, 251-310 (1993).
- [53] H. KANG, Y. ZHANG et M. YANG, « Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of cu-ar nanofluid using eam potential for cu-cu interactions », *Applied Physics A* **103**, 1001 (2011).
- [54] S. SARKAR et R. P. SELVAM, « Molecular dynamics simulation of effective thermal conductivity and study of enhanced thermal transport mechanism in nanofluids », *Journal of applied physics* **102**, 074302 (2007).
- [55] M. MENDELEV, M. KRAMER, C. A. BECKER et M ASTA, « Analysis of semi-empirical interatomic potentials appropriate for simulation of crystalline and liquid al and cu », *Philosophical Magazine* **88**, 1723-1750 (2008).
- [56] <https://www.ctcms.nist.gov/potentials/2012--Mendeleev-M-I--Cu.html>.
- [57] M. G. MURALEEDHARAN, D. S. SUNDARAM, A. HENRY et V. YANG, « Thermal conductivity calculation of nano-suspensions using green-kubo relations with reduced artificial correlations », *Journal of Physics : Condensed Matter* **29**, 155302 (2017).
- [58] G. J. MARTYNA, M. L. KLEIN et M. TUCKERMAN, « Nosé-hoover chains : the canonical ensemble via continuous dynamics », *The Journal of chemical physics* **97**, 2635-2643 (1992).
- [59] G. J. MARTYNA, D. J. TOBIAS et M. L. KLEIN, « Constant pressure molecular dynamics algorithms », *The Journal of chemical physics* **101**, 4177-4189 (1994).
- [60] M. E. TUCKERMAN, J. ALEJANDRE, R. LÓPEZ-RENDÓN, A. L. JOCHIM et G. J. MARTYNA, « A liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal-isobaric ensemble », *Journal of Physics A : Mathematical and General* **39**, 5629 (2006).

- [61] S.-C. HWANG, R. D. LEIN et D. A. MORGAN, « Noble gases », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* **17**, 341 (2005).
- [62] W. YU, D. M. FRANCE, J. L. ROUTBORT et S. U. CHOI, « Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements », *Heat transfer engineering* **29**, 432-460 (2008).
- [63] M. VLADKOV et J.-L. BARRAT, « Modeling transient absorption and thermal conductivity in a simple nanofluid », *Nano letters* **6**, 1224-1228 (2006).
- [64] D. LEVESQUE et L. VERLET, « Computer" experiments" on classical fluids. iii. time-dependent self-correlation functions », *Physical Review A* **2**, 2514 (1970).
- [65] P. GIANNOZZI, S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR et al., « Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials », *Journal of physics : Condensed matter* **21**, 395502 (2009).
- [66] P. GIANNOZZI, O. ANDREUSSI, T. BRUMME, O. BUNAU, M. B. NARDELLI et al., « Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso », *Journal of Physics : Condensed Matter* **29**, 465901 (2017).
- [67] P. GIANNOZZI, O. BASEGGIO, P. BONFÀ, D. BRUNATO, R. CAR et al., « Quantum espresso toward the exascale », *The Journal of chemical physics* **152**, 154105 (2020).
- [68] Z. LIANG et H.-L. TSAI, « Effect of molecular film thickness on thermal conduction across solid-film interfaces », *Physical Review E* **83**, 061603 (2011).
- [69] S. SHENOGIN, L. XUE, R. OZISIK, P. KEBLINSKI et D. G. CAHILL, « Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites », *Journal of applied physics* **95**, 8136-8144 (2004).
- [70] J. CHEN, G. ZHANG et B. LI, « Phonon coherent resonance and its effect on thermal transport in core-shell nanowires », *The Journal of chemical physics* **135**, 104508 (2011).
- [71] M. DE, P. S. GHOSH et V. M. ROTELLO, « Applications of nanoparticles in biology », *Advanced Materials* **20**, 4225-4241 (2008).
- [72] O. V. SALATA, « Applications of nanoparticles in biology and medicine », *Journal of nanobiotechnology* **2**, 1-6 (2004).
- [73] I. KHAN, K. SAEED et I. KHAN, « Nanoparticles : properties, applications and toxicities », *Arabian journal of chemistry* **12**, 908-931 (2019).

- [74] D. L. FEDLHEIM et C. A. FOSS, *Metal nanoparticles : synthesis, characterization, and applications* (CRC press, 2001).
- [75] G. HABIBULLAH, J. VIKTOROVA et T. RUMML, « Current strategies for noble metal nanoparticle synthesis », *Nanoscale Research Letters* **16**, 1-12 (2021).
- [76] P. CHRISTIAN, F. VON DER KAMMER, M. BAALOUSHA et T. HOFMANN, « Nanoparticles : structure, properties, preparation and behaviour in environmental media », *Ecotoxicology* **17**, 326-343 (2008).
- [77] K. L. KELLY, E. CORONADO, L. L. ZHAO et G. C. SCHATZ, *The optical properties of metal nanoparticles : the influence of size, shape, and dielectric environment*, 2003.
- [78] A. CARDELLINI, M. FASANO, M. B. BIGDELI, E. CHIAVAZZO et P. ASINARI, « Thermal transport phenomena in nanoparticle suspensions », *Journal of Physics : Condensed Matter* **28**, 483003 (2016).
- [79] M. WAGENER, B. MURTY et B. GÜNTHER, « Preparation of metal nanosuspensions by high-pressure dc-sputtering on running liquids », *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **457** (1996).
- [80] H. WENDER, P. MIGOWSKI, A. F. FEIL, S. R. TEIXEIRA et J. DUPONT, « Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates : recent advances and future trends », *Coordination Chemistry Reviews* **257**, 2468-2483 (2013).
- [81] Y. HATAKEYAMA, T. MORITA, S. TAKAHASHI, K. ONISHI et K. NISHIKAWA, « Synthesis of gold nanoparticles in liquid polyethylene glycol by sputter deposition and temperature effects on their size and shape », *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 3279-3285 (2011).
- [82] Y. HATAKEYAMA, S. TAKAHASHI et K. NISHIKAWA, « Can temperature control the size of Au nanoparticles prepared in ionic liquids by the sputter deposition technique ? », *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 11098-11102 (2010).
- [83] Y. HATAKEYAMA, K. ONISHI et K. NISHIKAWA, « Effects of sputtering conditions on formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique », *RSC advances* **1**, 1815-1821 (2011).
- [84] Y. ISHIDA, I. AKITA, T. SUMI, M. MATSUBARA et T. YONEZAWA, « Thiolate-protected gold nanoparticles via physical approach : unusual structural and photophysical characteristics », *Scientific reports* **6**, 1-14 (2016).

- [85] Y. ISHIDA, R. D. CORPUZ et T. YONEZAWA, « Matrix sputtering method : a novel physical approach for photoluminescent noble metal nanoclusters », *Accounts of chemical research* **50**, 2986-2995 (2017).
- [86] M. WAGENER et B. GÜNTHER, « Sputtering on liquids—a versatile process for the production of magnetic suspensions? », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201**, 41-44 (1999).
- [87] A. SERGIEVSKAYA, A. O'REILLY, A. CHAUVIN, J. VESELÝ, A. PANEPINTO et al., « Magnetron sputter deposition of silver onto castor oil : the effect of plasma parameters on nanoparticle properties », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **615**, 126286 (2021).
- [88] U. K. KRIEGER, F. SIEGRIST, C. MARCOLLI, E. U. EMANUELSSON, F. M. GØBEL et al., « A reference data set for validating vapor pressure measurement techniques : homologous series of polyethylene glycols », *Atmospheric Measurement Techniques* **11**, 49-63 (2018).
- [89] C. F. BOHREN et D. R. HUFFMAN, *Absorption and scattering of light by small particles* (John Wiley & Sons, 1998).
- [90] B. MEYER, A POLITY, D REPPIN, M BECKER, P HERING et al., « Binary copper oxide semiconductors : from materials towards devices », *physica status solidi (b)* **249**, 1487-1509 (2012).
- [91] K. BORGOHAIN, N. MURASE et S. MAHAMUNI, « Synthesis and properties of Cu<sub>2</sub>O quantum particles », *Journal of applied physics* **92**, 1292-1297 (2002).
- [92] P. EATON et P. WEST, *Atomic force microscopy* (Oxford university press, 2010).
- [93] S. BHATTACHARJEE, « DIs and zeta potential—what they are and what they are not? », *Journal of controlled release* **235**, 337-351 (2016).
- [94] E. D. PALIK, *Handbook of optical constants of solids*, t. 3 (Academic press, 1998).
- [95] T.-C. LEE, M. ALARCÓN-CORREA, C. MIKSCH, K. HAHN, J. G. GIBBS et P. FISCHER, « Self-propelling nanomotors in the presence of strong brownian forces », *Nano letters* **14**, 2407-2412 (2014).
- [96] P. M. WILLIAMS, « Zeta potential », in *Encyclopedia of membranes*, sous la dir. d'E. DRIOLI et L. GIORNO (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016), p. 2063-2064.

- [97] A. KUMAR et C. K. DIXIT, « Methods for characterization of nanoparticles », in *Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids* (Elsevier, 2017), p. 43-58.
- [98] D. HENRY, « The cataphoresis of suspended particles. part i.—the equation of cataphoresis », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **133**, 106-129 (1931).
- [99] N. WANG, C. HSU, L. ZHU, S. TSENG et J.-P. HSU, « Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta potential », *Journal of colloid and interface science* **407**, 22-28 (2013).
- [100] J LOMBARD, F. DETCHEVERRY et S. MERABIA, « Influence of the electron-phonon interfacial conductance on the thermal transport at metal/dielectric interfaces », *Journal of Physics : Condensed Matter* **27**, 015007 (2014).
- [101] F. GIUSTINO, « Electron-phonon interactions from first principles », *Reviews of Modern Physics* **89**, 015003 (2017).
- [102] M. BERNARDI, « First-principles dynamics of electrons and phonons », *The European Physical Journal B* **89**, 1-15 (2016).
- [103] M. TUCKERMAN, B. J. BERNE et G. J. MARTYNA, « Reversible multiple time scale molecular dynamics », *The Journal of chemical physics* **97**, 1990-2001 (1992).
- [104] D. FRENKEL et B. SMIT, *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*, t. 1 (Elsevier, 2001).
- [105] T. N. HEINZ et P. H. HÜNENBERGER, « A fast pairlist-construction algorithm for molecular simulations under periodic boundary conditions », *Journal of computational chemistry* **25**, 1474-1486 (2004).
- [106] S. NOSÉ, « A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble », *Molecular physics* **52**, 255-268 (1984).
- [107] S. NOSÉ, « A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods », *The Journal of chemical physics* **81**, 511-519 (1984).
- [108] W. G. HOOVER, « Canonical dynamics : equilibrium phase-space distributions », *Physical review A* **31**, 1695 (1985).
- [109] S TOXVAERD et O. OLSEN, « Canonical molecular dynamics of molecules with internal degrees of freedom », *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **94**, 274-278 (1990).

- 
- [110] M. E. TUCKERMAN, Y. LIU, G. CICCOTTI et G. J. MARTYNA, « Non-hamiltonian molecular dynamics : generalizing hamiltonian phase space principles to non-hamiltonian systems », *The Journal of Chemical Physics* **115**, 1678-1702 (2001).
- [111] G. J. MARTYNA, M. E. TUCKERMAN, D. J. TOBIAS et M. L. KLEIN, « Explicit reversible integrators for extended systems dynamics », *Molecular Physics* **87**, 1117-1157 (1996).
- [112] D. M. MATTOX, « Chapter 7 - physical sputtering and sputter deposition (sputtering) », in *Handbook of physical vapor deposition (pvd) processing (second edition)*, sous la dir. de D. M. MATTOX, Second Edition (William Andrew Publishing, Boston, 2010), p. 237-286.

**Résumé :** L'objectif de cette thèse a été d'étudier le transport thermique de suspensions de nanoparticules de cuivre appelées plus couramment nanofluides afin de quantifier l'importance des principaux paramètres, tels que la concentration, la mouillabilité et la taille des nanoparticules, impliqués dans l'amélioration de la conductivité thermique. Dans la première partie, une approche théorique microscopique efficace, la théorie de la réponse linéaire adossée aux simulations de la dynamique moléculaire à l'équilibre, a permis de mettre en exergue le rôle de la couche à l'interface nanoparticule-fluide dans l'amélioration de la conductivité thermique des nanofluides considérés. Les résultats de ces recherches mettent en évidence l'influence des modes de vibration des atomes d'argon liquide situés autour des nanoparticules de cuivre sur la conductivité thermique. Des conclusions ont été tirées sur la corrélation entre l'augmentation du libre parcours moyen des modes vibrationnels des nanoparticules de cuivre et l'augmentation de la conductivité thermique.

Dans la deuxième partie expérimentale, l'élaboration de nanoparticules de cuivre basée sur la méthode de dépôt par plasma RF, sur substrat liquide a été réalisée. Dans un premier temps, après la description des paramètres caractéristiques du dépôt et des caractérisations par spectrophotométrie, microscopie à force atomique et diffraction dynamique de la lumière, la formation de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de diamètre allant de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres a été démontrée. Puis, dans un deuxième temps, l'influence d'un certain nombre de paramètres expérimentaux sur la nature, la morphologie et la taille des nanoparticules a été rapportée. Une stabilité modérée du nanofluide a pu être atteinte. D'un point de vue applicatif, l'ensemble de ces études pourraient conduire à l'optimisation de la productivité des distillateurs solaires.

**Mots clés :** Distillateurs solaires, nanofluides, nanoparticules, conductivité thermique, dynamique moléculaire, théorie de la réponse linéaire, Green-Kubo, mouillabilité, nano-couche à l'interface, dépôt par plasma RF, potentiel zêta, stabilité.

**Abstract :** This doctoral thesis is devoted to the study of the thermal transport of copper nanofluids in order to quantify the importance of the main parameters, such as the concentration, the wettability and the size of the particles involved in improving thermal conductivity. In the first part, an efficient microscopic theoretical approach, the theory of the linear response assisted by simulations of molecular dynamics at equilibrium, made it possible to highlight the role of the nanolayer interface in the improvement of the thermal conductivity of nanofluids studied. The results of this research highlight the influence of the vibration modes of liquid argon atoms located around copper nanoparticles on thermal conductivity. Conclusions were drawn on the correlation between increased mean free path of vibrational modes of copper nanoparticles and increased thermal conductivity.

In a second experimental part, the elaboration of copper nanoparticles based on the RF plasma deposition method on a liquid substrate was carried out. First, after the description of the characteristic parameters of the deposit and the characterizations by spectrophotometry, atomic force microscopy and dynamic light scattering, the formation of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticles with a diameter ranging from a few to a hundred of nanometers was shown. Then, secondly, the influence of a number of experimental parameters on the nature, morphology and size of nanoparticles was reported. Moderate stability of the nanofluid was achieved. From an application point of view, all of these studies could lead to the optimization of the productivity of solar stills.

**Keywords :** Solar stills, nanofluids, nanoparticles, thermal conductivity, molecular dynamics, linear response theory, Green-Kubo, wettability, nano-layer interface, RF plasma deposition, zeta potential, stability.

