

N° d'ordre 3297

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre : **Centre Recherche En Énergie**

Equipe : **Semiconducteurs et Technologie des Capteurs d'environnement**

Discipline : **Physique**

Spécialité : **Physique des Matériaux et Matière Condensée.**

Présentée et soutenue le : **05/03/2020** par :

Rida ESSAJAI

Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques du nano-fluide (Ar-Au) et les mécanismes possibles en vue de leurs améliorations.

JURY

<i>Mounir FAHOUME</i>	<i>PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail- Kenitra</i>	<i>Président</i>
<i>Najem HASSANAIN</i>	<i>PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat</i>	<i>Directeur de Thèse</i>
<i>Ahmed MZERD</i>	<i>PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat</i>	<i>Co- Directeur de thèse</i>
<i>Larbi LAANAB</i>	<i>PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat</i>	<i>Rapporteur/Examineur</i>
<i>Kamal GUERAOU</i>	<i>PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Ismail ESSAOUDI</i>	<i>PES, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismail- Meknès</i>	<i>Rapporteur /Examineur</i>
<i>Boubker FARES</i>	<i>PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat</i>	<i>Examineur</i>

Année Universitaire : 2019/2020.

Dédicaces

A nos chers parents ;

Avec l'amour éternel, trouvez dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous vos efforts.

Que dieu puisse vous accordez longue vie, santé et bonheur que vous méritez.

A nos frères et sœurs ;

On tient à témoigner de notre profonde gratitude à leur égard.

A tous nos amis ;

On n'oubliera jamais nos joies, nos peines et nos souvenirs. Vous avez toujours été pour nous une source de force et de bonheur.

A tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce modeste travail.

Rida ESSAJAI

Remerciements

Les travaux réalisés pendant la durée de cette thèse ont été effectués au Centre de Recherche en Energie- au sein de l'Equipe de Semi-conducteurs et technologies des capteurs pour l'environnement du Département de Physique de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction du Professeur **Najem. HASSANAIN** et du Professeur **Ahmed. MZERD**

Mes premiers remerciements vont en premier lieu à mon directeur de thèse, Monsieur Le Professeur **Najem. HASSANAIN**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, de m'avoir fourni un sujet de travail intéressant et passionnant. Merci pour votre confiance en moi, votre clairvoyance et votre grande rigueur scientifique. Votre encadrement et vos encouragements ont été un apport précieux pour ce travail, tout comme la grande liberté (intra et extra muros) dont j'ai pu bénéficier 5 années durant. Merci de m'avoir fait bénéficier de vos compétences scientifiques, de vos qualités humaines, de votre constante disponibilité et vos conseils avisés tout au long de la réalisation de cette présente thèse, sans vos encouragements, votre expérience du terrain, vos connaissances scientifiques ainsi que vos précieuses directives, cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie chaleureusement mon co-encadrant Monsieur **Ahmed. MZERD**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui est bien voulu diriger cette thèse ; ils m'ont appris le sens de la responsabilité et m'ont montré l'exemple des meilleurs chercheurs. Je suis extrêmement reconnaissant de la confiance qui ils ont bien voulu m'accorder, du temps sans limite consacré à échanger, me permettant ainsi d'approfondir mon travail et d'en apprendre tous les jours un peu plus. Enfin, je ne peux que souligner la qualité de leur encadrement, leur disponibilité permanente ainsi leur soutien amical pendant toute la durée de cette thèse.

Je voudrais remercier Monsieur **Mounir FAHOUME**, Professeur à la Faculté des Sciences, de Kenitra, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur **Larbi LAANAB**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir bien voulu rapporter ce travail et participer au jury.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Le Professeur **Ismail ESSAOUDI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès, qui me fait l'honneur d'être rapporteur et examinateur de ma thèse.

Je remercie vivement Monsieur Le Professeur **Kamal GUERAOU**, Professeur à la Faculté des sciences de Rabat, qui me fait l'honneur d'accepter la charge de rapporteur de ma thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Boubker FARES**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, qui a accepté d'être examinateur de cette thèse et de lui consacrer son temps.

Un grand merci à toute l'équipe du Centre de Recherche En Énergie, en particulier à mes collègues de bureau: **Abderrahim EL HAT**, **Manal BATTAS**, pour leur amitié et leur soutien moral pendant ces années d'études. Je ne manquerai pas de saluer et d'adresser toute mon amitié à l'ensemble des thésards de la Faculté des Sciences d'El Jadida (Université Chouaïb Doukkali).

Je tiens finalement à remercier ma famille pour avoir toujours été là quand j'en avais besoin. Un grand merci pour vos conseils et vos encouragements et pour m'avoir permis d'accomplir ce grand objectif.

Résumé

Dans le cadre de travail de cette thèse, nous nous sommes intéressés à mieux comprendre les mécanismes conduisant à l'amplification de la conductivité thermique des nanofluides. Les techniques expérimentales dédiées à ce domaine sont difficiles à mettre en œuvre à l'échelle atomique. Pour s'attaquer à ce problème, nous avons utilisé la méthode de la dynamique moléculaire (DM) à l'équilibre qui s'est avérée être un moyen efficace pour de telles études. En ce qui concerne le nanofluide examiné dans cette étude, nous avons opté pour un mélange binaire constitué de l'argon liquide (Ar) dans lequel une seule nanoparticule d'or sphérique (Au) est immergée. Dans le but de décrire l'interaction interatomique au sein du nanofluide (Ar-Au), nous avons choisi, le potentiel hybride qui incorpore le potentiel de type «Embedded Atom Method» (**EAM**) et celui de Lennard-Jones (**LJ**). Dans un premier temps, nous avons calculé la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au) au moyen de la combinaison de la théorie de la réponse linéaire et la technique de simulation par la DM via le formalisme de **Green-Kubo**. Nos résultats numériques ont montré que ce coefficient de transport n'est pas une propriété intrinsèque du fluide de base mais qu'il dépend étroitement de la fraction volumique de la nanoparticule. En suite nous avons montré que le gain de la conductivité thermique trouvé dans le nanofluide (Ar-Au) est corrélé aux comportements microscopiques de son constituant en phase liquide et, précisément à la formation de la couche liquide sur l'interface solide-liquide ainsi qu'à l'augmentation de la mobilité des atomes en phase liquide. Ceci nous permet de dire que ces facteurs pourraient éventuellement être considérés comme des sources possibles de l'accroissement de la conductivité thermique des nanofluides observé expérimentalement.

Mots-clés:

Nanoparticules métallique, Nanofluide, Méthode de la DM, Formalisme de Green-Kubo, Théorie de la réponse linéaire, Potentiel Lennard-Jones (LJ), Potentiel de type "Embedded Atom Method".

ABSTRACT

In the present work of this thesis, we are interested in a better understanding of the mechanisms leading to the amplification of the thermal conductivity of nanofluids. Experimental techniques dedicated to this field are difficult to implement in the context of details at the atomic scale. To tackle this problem, we used an equilibrium molecular dynamics (MD) method that has proven to be an effective tool for such studies. Regarding the nanofluid examined in this study, we opted for a binary mixture consisting of liquid argon (Ar) in which a single spherical gold nanoparticle (Au) is immersed. In order to describe the interatomic interaction within nanofluid (Ar-Au), we have chosen, the hybrid potential which incorporates the potential of the type Embedded Atom Method (EAM) and that of Lennard-Jones (LJ). First, we calculated the thermal conductivity of the nanofluid (Ar-Au) by combining the linear response theory and the MD simulation technique via the **Green-Kubo** formalism. Our numerical results have shown that this transport coefficient is not an intrinsic property of the base fluid but it depends closely on the volume fraction of the nanoparticle. Next, it was found that the gain of the thermal conductivity of the nanofluid (Ar-Au) is correlated with the microscopic behavior of its constituent in the liquid phase and, precisely with the formation of the liquid layer on the solid-liquid interface as well as to the increase of the mobility of the atoms in the liquid phase. This allows us to say that these factors could possibly be considered as possible sources of amplification of the thermal conductivity of the nanofluids observed through laboratory measurements.

Keywords:

Metallic nanoparticles, Nanofluids, MD simulations, **Green-Kubo** (GK) formalism, linear response theory, Lennard-Jones (LJ) potential, Embedded-Atom-Method (EAM) potential.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicaces	iv
Remerciements.....	v
Résumé	ii
ABSTRACT	i
TABLE DES MATIÈRES.....	vi
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux	x
Introduction générale	11

Chapitre I: Notions de base sur les nanofluides

I.1. Introduction	23
I.2. Nanofluides	24
I.2.1. Définition.....	24
I.2.2. Type de nanoparticules	24
I.2.3. Fluide de base	24
I.3. Préparation	25
I.3.1. Technique à une seule étape	25
I.3.2. Technique à deux étapes	27
I.4. Conductivité thermique des nanofluides.....	28
I.4.1. Modèles théoriques.....	29
I.4.2. Travaux expérimentaux.....	33
I.4.2.1. Techniques de mesure.....	33
I.4.2.2. Revues bibliographiques.....	33
I.5. Domaine d'applications des nanofluides	35
I.5.1. Refroidissement des systèmes thermiques	35
I.5.2. Refroidissement des systèmes électroniques.....	36
I.5.3. Refroidissement des systèmes militaires	36
I.5.4. Refroidissement des systèmes spatiaux	36
I.5.5. Refroidissement des systèmes nucléaires	36
I.5.6. Biomédecine	36
I.5.7. Autres applications.....	37
I.6. Motivation.....	37
Références.....	39

Chapitre II : Méthode de simulation par la Dynamique Moléculaire

II.1. Introduction	44
II.2 Principe de simulation de la dynamique moléculaire	45
II.2.2. Algorithmme d'intégration (Résolution de l'équation de Newton).....	45
II.2.3. Conditions périodiques.	47
II.2.4. Ensemble thermodynamiques.....	48
II.2.4.1. Contrôle de la température	49
II.2.4.1.1 Couplage proportionnel (Berendsen)	49
II.2.4.1.2 Couplage intégral (Nosé-Hoover).....	49
II.2.4.2 Contrôle de la pression.....	50
II.2.5. Rayon de coupure (Cut-off).....	51
II.3. Champ de force molécule	52
II.3.1. Interactions intramoléculaires "liées"	52
II.3.1.1. Expression pour la déformation des liaisons.....	52
II.3.1.2. Expression pour la déformation des angles	53
II.3.1.3. Déformation des dièdres	53
II.3.2. Interactions intermoléculaires - "non liées"	53
II.3.2.1. Interactions de Van Der Waals.....	53
II.3.2.2. Interactions électrostatiques	54
II.4. Potentiels de pair les plus utilisés	54
II.4.1. Potentiels à deux corps	55
II.4.2. Potentiels à plusieurs corps ajoutés à un potentiel de paires.....	56
II.4.2.1. Potentiel de Axilrod-Teller	56
II.4.2.2. Potentiel de Stillinger-Weber	56
II.4.3. Potentiel dépendant de la densité.....	56
II.4.3.1. Potentiel de Finnis-Sinclair.....	56
II.4.3.2. Potentiel de Sutton-Chen	57
II.4.3.3. Potentiel de Gupta	57
II.4.3.4. Potentiel de l'atome entouré (EAM)	58
II.5. Logiciel de dynamique moléculaire	59
II.6. Conclusion	59

Chapitre III : Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

III.1. Introduction	68
III.2. Détails de la simulation numérique	69
III.2.1. Préparation de la configuration initiale.....	70
III.2.2. Potentiel interatomique	71
III.2.3. Protocole de simulation	72
III.2.4. Calcul des propriétés physiques	72
III.2.4.1. Conductivité thermique dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire	72
III.2.4.2. Déplacement Quadratique Moyen et le coefficient de diffusion	74
III.2.4.3. Fonction de distribution radiale	74
III.2.4.4. Distribution de densité des constituants du système physique	76
III.3. Résultats de la simulation	76

III.3.1. Validation du modèle de simulation -----	76
III.3.2. Conductivité thermique normalisée du nanofluide (Ar-Au) -----	79
III.3.3. Mécanismes possibles d'amélioration de la conductivité thermique -----	81
III.3.3.1. Formation de la couche liquide à l'interface solide-liquide -----	82
III.3.3.2. Amplitude de mouvement des constituants d'un nanofluide (Ar-Au) -----	84
III.4. Discussion -----	86
A. Microstructure de la couche liquide à l'interface liquide-solide -----	87
B. Amplitude de mouvement des atomes liquides -----	88
III.5. Conclusion -----	90
Références -----	91
Conclusion générale et perspectives -----	98
Productions scientifiques -----	101
Annexe A1: LAMMPS INPUT CODE -----	106

Liste des figures

Figure 0. 1: Conductivité thermique de différentes matières [2].	12
Figure 0. 2 : Méthodes de simulation numérique dans les échelles de temps et d'espace [36].	15
Figure I. 1 : Exemples de nanofluides aqueux et opaques avec seulement 1% de nanoparticules de diverses natures	24
Figure I. 2 : Représentation schématique de la technique en une seule étape [5].	26
Figure I. 3 : Nanofluide préparé en une seule étape par la méthode de réduction chimique observée par Microscopie Electronique en Transmission (MET), avec différente concentration du sel CuSO ₄ (A) 0.2 M, (B) 0.5 M [9].	26
Figure I. 4 : Processus de préparation d'un nanofluide en deux étapes	28
Figure I. 5: Nanoparticule sphérique simple avec la couche liquide dans un fluide de base	31
Figure I. 6 : Images par MET des nanoparticules Al ₂ O ₃ , CuO et TiO ₂ [29].	34
Figure II. 1 : Conditions aux frontières périodiques.	48
Figure II. 2 : Potentiel de LJ en fonction de la distance entre deux atomes en interaction.	51
Figure II. 3:Modèle des paramètres de Van Der Waals pour une molécule diatomique de type X-X. Energie d'interaction en fonction de la distance interatomique.	54
Figure III. 1 : (a) Configuration initiale d'un nanofluide (Ar-Au). (b) la structure de la nanoparticule d'or.	71
Figure III. 2: Illustration du comportement typique de la fonction de distribution radiale [40].	75
Figure III. 3: Variation dans le temps de la conductivité thermique de l'argon liquide à 86 K de notre programme.	77
Figure III. 4 : FDR pour l'argon liquide à T=85K.	78
Figure III. 5 : DQM en fonction du temps est représenté pour l'argon liquide pour la température donnée (86K).	79
Figure III. 6 : Conductivité thermique normalisée (k_{nf}/k_f) du nanofluide (Ar-Au) en fonction de φ variant de 1 à 3 %, à T=86K. Les résultats sont comparés à ceux prédits par le modèle de Hamilton-Crosser et Maxwell .	80
Figure III. 7 : Taux d'amélioration de la conductivité thermique ($\frac{k_{nf}-k_f}{k_f}$) du nanofluide (Ar-Au) en fonction de φ variant de 1 à 3 %, à T=86K.	81
Figure III. 8 : FDR partiel des atomes en phase liquide au sein du nanofluide (Ar-Au) à une température de 86 K et pour φ est fixée à 1%. La FDR total des atomes en phase liquide au sein du fluide de base a été considérée pour la comparaison.	82
Figure III. 9 : Comparaison entre la FDR partiel des atomes en phase liquide et celles des atomes en phase solide au sein du nanofluide (Ar-Au) à la température de 86 K et pour φ est fixée à 1%.	83
Figure III. 10 : Répartition de la densité des atomes d'argon autour de la nanoparticule au sein du nanofluide (Ar-Au) à une température de 86 K et pour φ est fixée à 1%.	84
Figure III. 11 : DQM en fonction du temps est représenté pour les atomes en phase liquide et les atomes en phase solide au sein du nanofluide (Ar-Au) à une température de 86 K et pour φ est fixée à 1%. Le resultat pour les atomes en phase liquide au sein du fluide de base a été également considérée pour la comparaison.	85

Liste des tableaux

Tableau 0. 1: Comparaison entre microparticules et nanoparticules [35].	14
Tableau I. 1: Les fluides de base couramment utilisés [3]	25
Tableau III. 1 : Paramètres de LJ (σ_{ij} , ϵ_{ij}) pour les interactions (Ar-Ar) et (Ar-Au)	71
Tableau III. 2 : Valeurs de la conductivité thermique et le coefficient de diffusion de l'argon liquide à 86K.	76
Tableau III. 3 : Modèles théoriques de la conductivité thermique normalisée (CTN) utilisés pour la comparaison des résultats de simulation par la DM.	80
Tableau III. 4 : Pente de DQM des atomes en phase liquide.....	85

Introduction générale

Introduction générale

Le transfert de chaleur est un processus d'une importance primordiale, il constitue la base de nombreuses applications industrielles, y compris dans le transport (les moteurs à combustion), les halls d'usines, les centrales thermiques, les maisons vertes et dans les véhicules, etc. Dans la plupart de ces applications, le processus de transfert de chaleur permet d'être réalisé dans différents types de dispositifs, tels que les échangeurs, les évaporateurs, les condenseurs et les dissipateurs de chaleur dans lesquels le fluide de transfert de chaleur appelés aussi fluide caloporteur tels que l'eau, l'éthylène glycol (EG), l'huile de moteur, etc., est mis en circulation par une pompe.

Actuellement, l'intensification de la performance des dispositifs de transfert de chaleur est une activité très importante dans le monde industriel. Ceci est souhaitable non seulement pour réduire l'espace occupé par ces dispositifs, ce qui est important pour les applications ayant des exigences de compacité, mais également pour minimiser la consommation d'énergie associée au fonctionnement de la pompe qui assure la circulation du fluide caloporteur à l'intérieur des dispositifs de transfert de chaleur.

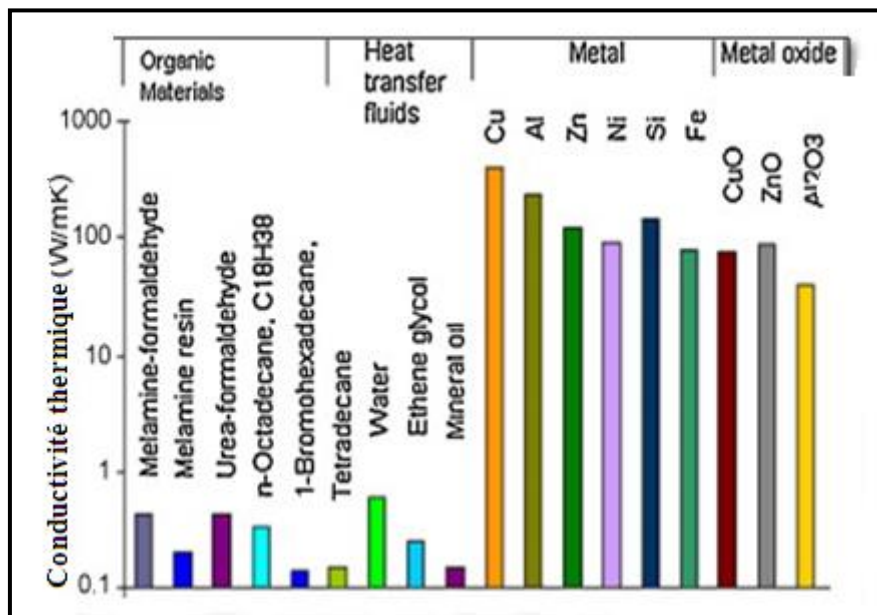


Figure 0. 1: Conductivité thermique de différentes matières[2].

De nos jours, plusieurs méthodes ont été mises au point pour augmenter le transfert thermique en vue d'améliorer la performance des dispositifs de transfert de chaleur, tel que l'utilisation des surfaces étendues, l'application de vibrations sur les surfaces de transfert de chaleur, et l'utilisation de micro canaux [1]. Le rendement de ces dispositifs peut être aussi amélioré en augmentant la capacité thermique du fluide caloporteur. Cette méthode est parmi les moyens

les plus opportuns pour améliorer l'efficacité des dispositifs de transfert de chaleur afin de répondre aux exigences croissantes du monde industriel.

Il est bien connu que les fluides caloporteurs ont une mauvaise performance de transfert de chaleur due à leur faible conductivité thermique par rapport à celle des matières solides (Voir la [figure. 0.1](#)). À cet égard, de gros efforts ont été déployés par les scientifiques pour obtenir des stratégies permettant d'améliorer artificiellement les propriétés thermo-physiques des fluides caloporteurs utilisés dans les dispositifs de transfert de chaleur.

Pour la première fois, en 1873 **Maxwell**, a proposé une idée pour améliorer les propriétés thermiques d'un fluide caloporteur conventionnel en lui ajoutant des particules de la taille d'un micron (10^{-6}m) [3]. Cette idée a effectivement permis d'augmenter les propriétés thermiques de ce fluide; cependant, plusieurs effets négatifs ont également été constatés, par exemple, la sédimentation rapide lors de l'écoulement, l'usure des conduits, l'encrassement et la chute de pression élevée [4], ce qui a réduit à néant l'espoir de toute utilisation de ce fluide pour le transfert de chaleur dans le domaine industriel. Des efforts importants ont été entrepris pour concevoir de nouveaux fluides qui seront en mesure de répondre aux exigences requises. Parmi ceux-là, citons les recherches effectués par **Choi** et ses collègues en 1995 au Laboratoire national d'Argonne de l'Université de Chicago grâce auxquelles il y a eu la découverte d'une nouvelle génération de mélange solides-liquide appelé nanofluide. Cette nouvelle famille de fluide caloporteur a été réalisé par l'ajout d'une petite quantité de particules métalliques de l'ordre de 1 à 100 nm (nanoparticules) dans un fluide de base ce qui a mis en évidence une nette amélioration des propriétés thermo-physiques du mélange [5].

Depuis lors, un certain nombre d'expériences ont été effectuées par plusieurs groupes de recherche dans le but d'une part de produire des nanofluides soit par la méthode à une seule étape [6,7], soit par la méthode à deux étapes [8,9] et d'autre part de mesurer la conductivité thermique des nanofluides en employant la méthode de fil chaud en régime transitoire [10] ou la méthode de 3ω [11]. Le principal résultat au moyen de ces deux méthodes a été que la conductivité thermique des nanofluides est beaucoup plus élevée par rapport à celle des fluides de base [12-16]. Outre leur excellent coefficient thermique, les nanofluides ont permis de résoudre un bon nombre de problèmes rencontrés avec les particules de la taille d'un micron en suspension dans un fluide (Voir le [tableau 0.1](#)), tel qu' une meilleure stabilité colloïdale en raison de la réduction de l'ordre de grandeur des particules [17], le transfert d'énergie se fait à grande vitesse résultant de la valeur élevée du rapport de la surface /volume

Introduction générale

des nanoparticules [18], une faible vitesse d'usure est obtenue grâce à la faible inertie des nanoparticules [19]. Toutes ces caractéristiques aussi bien que le comportement thermique amélioré du nanofluide ont fait de ce dernier un nouveau fluide caloporteur extrêmement prometteur dans le cadre des transferts thermiques permettant d'augmenter les performances de divers dispositifs de transfert de chaleur et pouvant être exploités dans plusieurs applications, telles que le refroidissement des composants électroniques [20], le transport [21], le refroidissement industriel [22], le chauffage des bâtiments [23], le refroidissement des systèmes nucléaires [24], l'espace et défense [25,26], le stockage d'énergie [27], solaire absorption [28], la réduction du frottement [29], le scellement magnétique [30], la pile à combustible [31], le refroidissement magnétique [32], l'activité antibactérienne [33], l'intensification des microréacteurs [34], etc.

	Microparticules	Nanoparticules
Stabilité	Sédimentation rapide	Oui (colloïde par Michael Faraday)
Usure des conduits	Haute	Non
Rapport surface-volume	Faible	Haut
Conductivité thermique	Faible	Haute
Colmatage	Oui	Non
Puissance de pompage	Grande	Petite

Tableau 0. 1: Comparaison entre microparticules et nanoparticules [35].

L'informatique est un outil entre les mains des scientifiques leur permettant de réaliser des expériences numériques sur ordinateur, en l'occurrence les simulations. En effet, plus qu'un complément aux études expérimentales et théoriques, l'expérience numérique s'affirme aujourd'hui comme un outil incontournable de compréhension et de prédiction des systèmes. En premier lieu, cette technique permet de faire le lien entre le système idéal établi par le théoricien et le système réel, complexe, tel qu'il est observé expérimentalement, d'effectuer des calculs exacts sur des systèmes théoriques 'idéaux', non accessibles à l'expérience de laboratoire, de tester les hypothèses ou approximations faites dans un traitement théorique et d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux. En cela, le calcul sur ordinateur permet bien souvent de réduire le fossé existant entre la théorie et l'expérience. La simulation peut également se substituer à l'expérience lorsque cette dernière est difficilement réalisable, soit pour des raisons techniques (les conditions extrêmes de température, de pression, de temps d'observation), soit pour des raisons économiques (coût prohibitif). Dans plusieurs disciplines, particulièrement en physique, la simulation numérique a envahi plusieurs domaines et a fourni

Introduction générale

un nouveau cadre conceptuel, non seulement pour la compréhension de nombreux phénomènes appartenant à de vastes systèmes à l'échelle atomique, mais également pour étudier des régions qui ne sont pas accessibles par les méthodes expérimentales. Par ailleurs, il existe un large éventail de méthodes qui s'offrent aux chercheurs désireux de modéliser les systèmes d'études, mais chaque méthode est cloisonnée à des échelles spatio-temporelles spécifiques (Voir la [figure 0.2](#)).

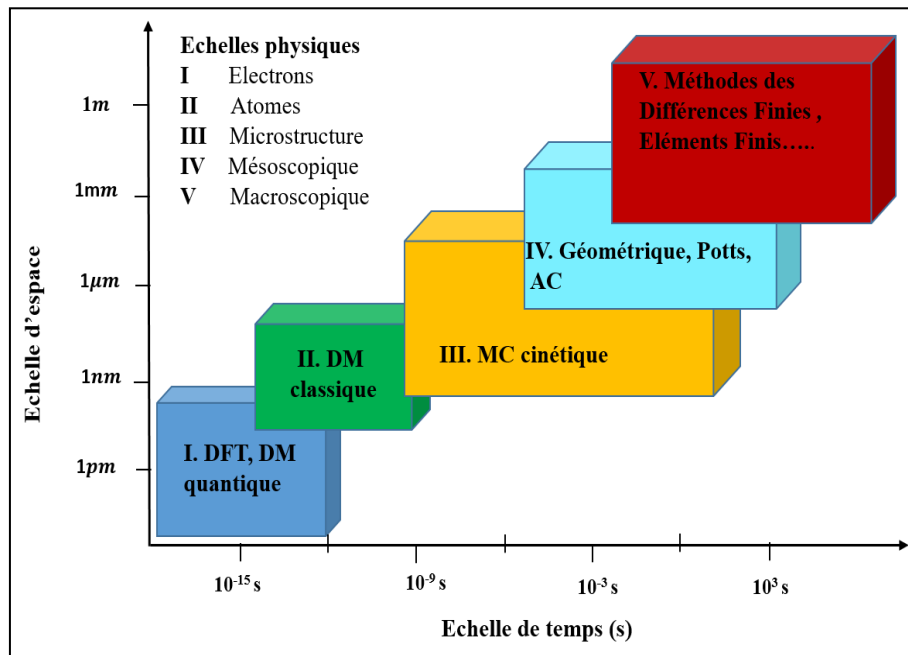


Figure 0. 2: Méthodes de simulation numérique dans les échelles de temps et d'espace [36].

Depuis la mise en évidence des améliorations substantielles de la conductivité thermique des nanofluides par de nombreuses équipes de recherches dans le monde, on s'est rendu compte qu'une meilleure compréhension des mécanismes sous-jacents à l'amélioration observée était nécessaire et qu'elle ouvrirait la voie au développement de meilleurs nanofluides à des fins de transfert de chaleur amélioré [37]. Des efforts considérables ont dès lors été fournis, tant sur le plan expérimental que théorique, pour expliquer le comportement thermique singulier de ces nanofluides. Cependant, à ce jour, aucun mécanisme n'a pu clairement expliquer ce gain de conductivité thermique et le problème reste aujourd'hui totalement ouvert. En effet, la comparaison entre les résultats de la conductivité thermique des nanofluides obtenus expérimentalement et ceux calculés théoriquement, montre qu'il existe une différence quantitative. Cela peut être dû au fait que les modèles théoriques ne tiennent pas compte de tous les phénomènes qui se font à l'échelle microscopique au sein des nanofluides. Ainsi que des paramètres importants tels que la taille des nanoparticules, leurs formes, la température du

système, l'interaction entre les atomes en phase solide avec les molécules de fluide de base. En outre, bien qu'avec les progrès de la technologie, les travaux expérimentaux restent toujours contraints par le coût élevé de la caractérisation des nanofluides ainsi que la difficulté d'explorer les mécanismes de transport thermique au niveau atomique [38].

Généralement, la conductivité thermique est une grandeur importante principalement pour les nanofluides parce qu'elle caractérise leur comportement thermique, en particulier la capacité de transfert de chaleur selon le mode de conduction, par lequel le processus du transfert de chaleur est effectué par le contact direct entre les molécules sans déplacement de matière. À la lumière de cette description, les phénomènes gouvernant la forte conductivité thermique des nanofluides nécessitent une explication détaillée à l'échelle microscopique, toutefois, il est extrêmement difficile de les explorer expérimentalement. Dans ce contexte, la méthode de la dynamique moléculaire (DM) à l'équilibre est un moyen prometteur pour de telles études [39-41] si les potentiels interatomiques suffisamment réalistes pour décrire les systèmes physiques impliqués sont disponibles et suffisamment fiables. Elle se présente comme la seule méthode permettant de réaliser une expérience idéale pour les nanofluides [42]. Cette méthode permet d'introduire de manière contrôlée des nanoparticules dans le fluide de base afin d'étudier de façon précise leurs rôles et responsabilités sur la modification du transfert de chaleur au sein du mélange binaire fluide-nanoparticules, d'une part, et de comprendre d'une manière plus approfondie les causes de cette modification d'autre part.

Dans ce travail, nous nous intéresserons à l'étude de la conductivité thermique du nanofluide, d'une part, et à l'exploration des mécanismes contribuant à sa valeur élevée par rapport à celle du fluide de base, de l'autre. Cette étude fera appel à des expériences numériques basées sur la combinaison entre la méthode classique de simulation par la DM à l'équilibre combinée avec la théorie de la réponse linéaire, puis sera complétée par l'analyse de certaines données produites par ces expériences. Pour le nanofluide examiné dans notre étude, nous avons opté pour un mélange binaire constitué de l'argon liquide (Ar) en tant que fluide de base dans lequel une seule nanoparticule d'or sphérique (Au) est immergée. Comme il y a deux éléments constituant le nanofluide, c'est-à-dire, Ar et Au, il y aura trois interactions, notamment, (Ar-Ar), (Au-Au) et (Au-Ar). Les interactions Ar-Ar et Ar-Au sont décrites par le potentiel de **Lennard-Jones (LJ)**, tandis Au-Au est modélisée par le potentiel interatomique de type «**Embedded Atom Method**» (EAM), qui est le plus approprié pour la description des liaisons métalliques.

Introduction générale

Le présent mémoire de recherche s'articule autour de trois chapitres, comme suit:

Le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique sur les nanofluides, à savoir, leur définition, leur préparation et quelques modèles macroscopiques les plus utilisés pour décrire leur conductivité thermique. Puis, nous exposerons certaines applications des nanofluides.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons la description de la méthode de simulation par dynamique moléculaire et les modèles des potentiels décrivant les liaisons atomiques. Nous essayerons aussi de présenter quelque information concernant le code **LAMMPS** utilisé dans ce travail de recherche.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation de nos résultats numériques pour tenter d'interpréter les phénomènes microscopiques à l'origine de la forte conductivité thermique du nanofluide (Au-Ar) par rapport au fluide de base. Plus particulièrement, nous intéresserons au fait que l'adjonction d'une seule nanoparticule d'or sphérique dans le fluide de base modifie le comportement structural et dynamique des atomes en phase liquide au sein du nanofluide (Ar-Au).

Le présent mémoire terminera par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives de recherche à entreprendre pour la continuité du travail que nous avons entrepris dans cette thèse.

Références

- [1] S. Özerinç. Thèse de doctorat. Université technique du Moyen-Orient à Ankara en Turquie (2010)
- [2] Wen, D., Lin, G., Vafaei, S., Zhang, K. (2009). Review of nanofluids for heat transfer applications. *Particuology*, 7, 141-150
- [3] J. C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1873.
- [4] Luciu, Răzvan-Silviu, Mateescu, Theodor, Cotorobai, Victoria, Mare, Thierry. Étude expérimentale des performances thermiques d'un nanofluide: eau-éthylène-glycol- Al_2O_3 . *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, CONSTRUCTIONS. ARCHITECTURE Section, Tomme LIII (LVII), Fascicle 3-4*, pages 81-90 (2007). LIII (LVII).
- [5] S. U. S. Choi, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME-Publications-Fed*, 231 (1995), p99.
- [6] J. A. Eastman, et al, Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 78 (2001), p718.
- [7] H. Zhou, Y. Lin, Y. Yin, A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 (2004), p100.
- [8] J. Tavares, S. Coulombe, Dual plasma synthesis and characterization of a stable copper-ethylene glycol nanofluid. *Powder Technology*, 210 (2011), p132.
- [9] Robert Taylor, Sylvain Coulombe, Todd Otanicar, Patrick Phelan, Andrey Gunawan, Wei Lv, Gary Rosengarten, Ravi Prasher, and Himanshu Tyagi, Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 113 (2013) 011301.
- [10] Perkins RA, Roder HM, Nieto de Castro CA, A high-temperature transient hot-wire thermal conductivity apparatus for fluids. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 96 (1991), p247.
- [11] R.Karthik, R.Harish Nagarajan, B.Raja, P.Damodharan, Thermal conductivity of CuO-DI water nanofluids using $3-\omega$ measurement technique in a suspended micro-wire. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 40 (2012), p1.
- [12] X. Wang, X. Xu, S. Choi, U. Stephen, Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture. *Journal of thermophysics and heat transfer*, 13 (1999), p474.
- [13] H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu, F. Ai, Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. *Journal of Applied Physics*, 91 (2002), p 4568.

- [14] Hrishikesh E. Patel, Sarit K. Das, and T. Sundararajan, Thermal conductivities of naked and monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids: Manifestation of anomalous enhancement and chemical effects. *Applied Physics Letters*, 83 (2003), p2931.
- [15] D. Hemanth Kumar, Hrishikesh E. Patel, V. R. Rajeev Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, and Sarit K. Das, Model for heat conduction in nanofluids. *Physical Review Letters*, 93 (2004), p144301.
- [16] H. Xie, H. Lee, W. Youn, M. Choi, Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities. *Journal of Applied Physics*, 94 (2003), p 4967.
- [17] Milligan, Cory Adam, "An investigation of heat transfer enhancement in nanofluids containing core and shell nanoparticles." (2014). *Electronic Theses and Dissertations*. Paper 983. <https://doi.org/10.18297/etd/983>
- [18] Liu, M., Lin, M. C., Huang, me. and Wang, C. (2006), Enhancement of Thermal Conductivity with CuO for Nanofluids. *Chem. Eng. Technol.*, 29: 72-77.
- [19] Lee, J., and Mudawar, I., 2007, "Assessment of the Effectiveness of Nanofluids for Single-Phase and Two-Phase Heat Transfer in Micro Channels," *Int. J. Heat Mass Tran.*, 50(3-4), pp. 452-463.
- [20] D. Singh, J. Toutbort, G. Chen, Heavy vehicle systems optimization merit review and peer evaluation, in, Argonne National Laboratory (2006) 405-411.
- [21] J.C. Nelson, D. Banerjee, R. Ponnappan, Flow loop experiments using polyalphaolef in nanofluids, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 23 (2009) 752-761.
- [22] D.P. Kulkarni, D.K. Das, R.S. Vajjha, Application of nanofluids in heating buildings and reducing pollution, *Applied Energy* 86 (2009) 2566–2573.
- [23] J. Buongiorno, L.W. Hu, S.J. Kim, R. Hannick, B. Truong, E. Forrest, Nanofluids for enhanced economics and safety of nuclear reactors: An evaluation of the potential features, issues, and research gaps, *Nuclear Technology* 162 (2008) 80-91.
- [24] S.M. You, J.H. Kim, K.H. Kim, Effect of nanoparticles on critical heat flux of water in pool boiling heat transfer, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 3374-3376.
- [25] P. Vassallo, R. Kumar, S.D. Amico, Pool boiling heat transfer experiments in silica–water nanofluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004) 407–411.
- [26] M.F. Demirbas, Thermal energy storage and phase change materials: an overview, *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy* 1 (2006) 85-95.
- [27] T.P. Otanicar, P.E. Phelan, R.S. Prasher, G. Rosengarten, R.A. Taylor, Nanofluid-based direct absorption solar collector, *Journal of Renewable And Sustainable Energy* 2 (033102) (2010) 1-13.

- [28] J. Zhou, Z. Wu, Z. Zhang, W. Liu, Q. Xue, Tribological behaviour and lubricating mechanism of Cu nanoparticles in oil, *Tribology Letters* 8 (2000) 213–218.
- [29] L. Vekas, D. Bica, M.V. Avdeev, Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: Synthesis, properties and some applications, *China Particuology* 5 (2007) 43–49.
- [30] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, D. York, Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids), *Journal of Nanoparticle Research* 9 (2007) 479–489.
- [31] Tushar Sharma, A. Leela Mohan Reddy, T.S. Chandra, S. Ramaprabhu, Development of carbon nanotubes and nanofluids based microbial fuel cell Author links open overlay panel, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6749
- [32] Greco, A & Aprea, Ciro & nMaiorino, Angelo & vMasselli, Claudia. (2019). On the Utilization of Nanofluids as Secondary Fluid for Heat Transfer in a Magnetocaloric Cooler. *TECNICA ITALIANA-Italian Journal of Engineering Science*. 63. 52-58. 10.18280/ti-ijes.63010.
- [33] X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J.T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, H. Dai, Nanographene oxide for cellular imaging and drug delivery, *Nano Research* 1(2008) 203- 212.
- [34] T. Sharma, A.L.M. Reddy, T.S. Chandra, S. Ramaprabhu, Development of carbon nanotubes and nanofluids based microbial fuel cell, *International journal of hydrogen energy* 33 (2008) 6749–6754.
- [35] Das, S. K., Choi, S. U., Yu, W., & Pradeep, T. (2008). *Nanofluids: science and technology*. New Jersey: John Wiley& Sons
- [36] A. Hassani, Thèse de Doctorat en physique des Matériaux. Université Hassan 1er-Settat, Jadida, Maroc (2017).
- [37] G.O.U Okeke, Thèse de doctorat. Université de Leeds, Institut de science et d'ingénierie des particules, École de génie des procédés, de l'environnement et des matériaux, Royaume-Uni. (2013)
- [38] Sachdeva, Parveen, "Molecular Dynamics Study Of Thermal Conductivity Enhancement Of Water Based Nanofluids" (2009). *Electronic Theses and Dissertations*. 3935. <https://stars.library.ucf.edu/etd/3935>
- [39] A. Hasnaoui, O. Politano, J. M. Salazar, and G. Aral, Nanoscale oxide growth on Al singlecrystals at low temperatures: Variable charge molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B*. 73(2006) 035427.

Références

- [40] A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, On non-equilibrium grain boundaries and their effect on thermal and mechanical behaviour: a molecular dynamics computer simulation. *Acta Materialia*, 50 (2002) 3927–3939
- [41] A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, Dimples on Nanocrystalline Fracture Surfaces As Evidence for Shear Plane Formation. *Science* 300 (2003) 1550-1552.
- [42] Koblinski, P., Phillpot, S. R., Choi, S. U., & Eastman, J. A. (2002). Mechanism of heat flow in suspensions of nano-sized particles. *International journal of heat and mass transfer*, 45, 855-863.

Chapitre I: Notions de base sur les nanofluides

I.1. Introduction

I.2. Nanofluides

I.2.2. Type de nanoparticules

I.2.3. Fluide de base

I.3. Préparation

I.3.1. Technique à une seule étape

I.3.2. Technique à deux étapes

I.4. Conductivité thermique des nanofluides

I.4.1. Modèles théoriques

I.4.2. Travaux expérimentaux

I.4.2.1. Techniques de mesure

I.4.2.2. Revues bibliographiques

I.5. Domaine d'applications des nanofluides

I.5.1. Refroidissement des systèmes thermiques

I.5.2. Refroidissement des systèmes électroniques

I.5.3. Refroidissement des systèmes militaires

I.5.4. Refroidissement des systèmes spatiaux

I.5.5. Refroidissement des systèmes nucléaires

I.5.6. Biomédecine

I.5.7. Autres applications

I.6. Motivation

Références

I.1. Introduction

Les efforts visant à améliorer la performance des dispositifs de transfert de chaleur dans de nombreux secteurs industriels nécessitent des méthodes efficaces permettant d'intensifier le transfert de chaleur. L'une d'elles est l'utilisation de nouveaux fluides caloporteurs capables de contribuer à la mise au point des transferts thermiques de plus en plus efficaces.

Les fluides conventionnels tels que l'eau, les huiles, les glycols et les fluorocarbures, etc., utilisés dans les dispositifs de transfert de chaleur ont des propriétés thermo-physiques très faibles qui limitent leur capacité de transfert de chaleur ; ainsi de nombreuses recherches ont été menées afin de mettre au point des liquides caloporteurs plus performants.

Au cours de sa tentative d'améliorer la capacité de transfert de chaleur au sien d'un fluide caloporteur, **Maxwell** a montré en 1873 [1] que la dispersion dans un fluide de base d'une petite quantité de particules de la taille d'un micron (10^{-6} m) conduit à l'augmentation de la conductivité thermique du mélange. Néanmoins, en raison de la taille et de la forte densité des particules, ces dernières engendrent une résistance additionnelle à l'écoulement, ainsi, ils favorisent l'usure des conduits. Il était donc nécessaire de fournir des efforts scientifiques intenses pour développer des stratégies plus efficaces permettant d'améliorer le comportement thermique des fluides caloporteurs.

Grâce aux avancées récentes en nanotechnologies, des particules de la taille nanométrique (10^{-9} m) peuvent être fabriquées facilement. Cela a donné lieu à l'idée de suspendre ces nanoparticules dans un fluide de base pour obtenir une nouvelle génération de mélange solide-liquide appelée nanofluide initialement introduit en 1995 par **Choi** et ses collègues au laboratoire national d'Argonne de l'université de Chicago [2]. Ce mélange a l'avantage d'avoir une conductivité thermique nettement supérieure à celle du fluide caloporteur conventionnel.

En effet, les particules aux échelles nanométriques se mélangent aisément et d'une manière homogène avec le fluide de base, et en conséquence, le colmatage des conduits où s'écoulent ces fluides et l'usure de leurs parois ne sont plus un problème. Ceci qui a suscité un intérêt grandissant pour l'utilisation des nanofluids afin d'améliorer la performance des dispositifs de transfert de chaleur.

Dans ce premier chapitre, nous avons mené une recherche bibliographique des différents travaux scientifiques sur l'étude de la conductivité thermique des nanofluides ainsi que leurs applications.

I.2. Nanofluides

I.2.1. Définition

Les nanofluides (figure I.1) sont des solutions colloïdales constituées de particules de taille nanométrique (une taille généralement inférieure à 100 nm au moins dans une des trois dimensions), appelées nanoparticules, en suspension dans un liquide porteur.

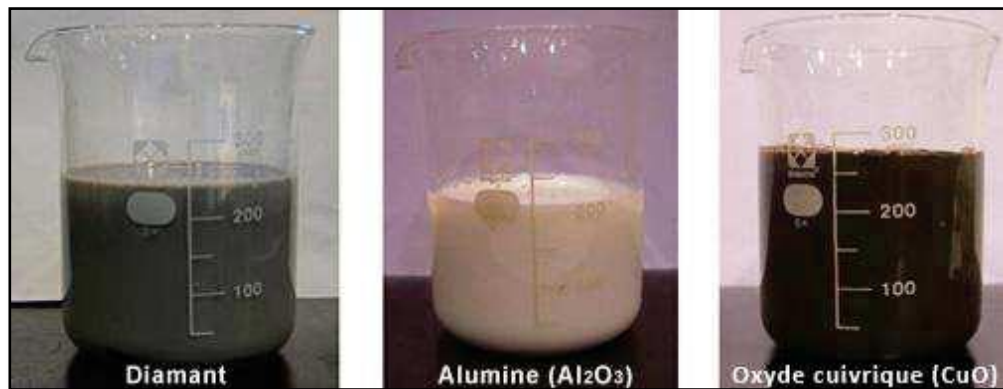


Figure I. 1 : Exemples de nanofluides aqueux et opaques avec seulement 1% de nanoparticules de diverses natures

I.2.2. Type de nanoparticules

Étant donné les récents progrès réalisés ces dernières décennies en nanotechnologies, des particules à l'échelle nanométrique ont été élaborées et caractérisées. Les nanoparticules les plus couramment employées dans les applications liées aux transferts thermiques sont.

Les nanoparticules métalliques : l'aluminium (Al), cuivre (Cu), fer (Fe), or (Au), argent (Ag).

Les nanotubes non métalliques.

Les nanoparticules d'oxyde métallique.

I.2.3. Fluide de base

Les liquides caloporteurs utilisés dans la préparation des nanofluides sont regroupés selon leurs natures : non minérale comme les composés organiques tels que l'éthylène glycol (EG), paraffène, l'alcool, huile de moteur, ou de nature minérale comme l'eau. En effet, malgré l'inconvénient que présente un fort degré d'oxydation de l'eau, il a l'avantage de posséder une

plus grande conductivité thermique à température ambiante (voir le [tableau I.1](#)) aussi bien qu'un faible coût.

Fluide de base	Densité (ρ) en Kg/m ³	Conductivité thermique (k) en W/k.m
Eau	997.1	0.613
Ethylène glycol	1260.4	0.285
Huile de moteur	9345	0,134
Glycérol	999.4	0.28

Tableau I. 1: Les fluides de base couramment utilisés [3]

Par ailleurs, le choix du type du fluide de base est une étape essentielle, il permet d'assurer la stabilité de la suspension dans le temps et d'éviter tout phénomène d'agréations, par conséquent, la sélection d'un tel fluide de base doit être fait en fonction de la nature des nanoparticules à incorporer.

I.3. Préparation

La suspension des nanoparticules dans le fluide de base est l'étape la plus importante dans la préparation d'un nanofluide. À cet effet, plusieurs techniques de préparation des nanofluides ont été brevetées. D'une manière générale, les procédés de la préparation des nanofluides peuvent être obtenus grâce à un procédé en une seule étape ou en deux étapes.

I.3.1. Technique à une seule étape

Dans le procédé en une seule étape ([figure.I.2](#)), la formation de nanoparticules s'effectue directement dans le fluide de base ([figure.I.3](#)). Il n'est utilisable que pour certains nanofluides; c'est ce qui s'effectue principalement avec des nanoparticules hautement réactives. Par exemple, des nanoparticules métalliques (Cu, Ag, Au) ont une forte affinité avec l'oxygène et peuvent être oxydés partiellement si elles entrent en contact avec l'air.

En effet, plusieurs nanoparticules d'oxydes présentent une forte tendance à l'agréation, sauf si ces nano-objets sont entourés par un dispersant dissous. Dans la technique en une seule étape, les nanoparticules sont physiquement ou chimiquement formées dans le fluide de base, en présence d'agents tensioactifs par la condensation de la vapeur du métal aussi bien que par une réaction chimique.

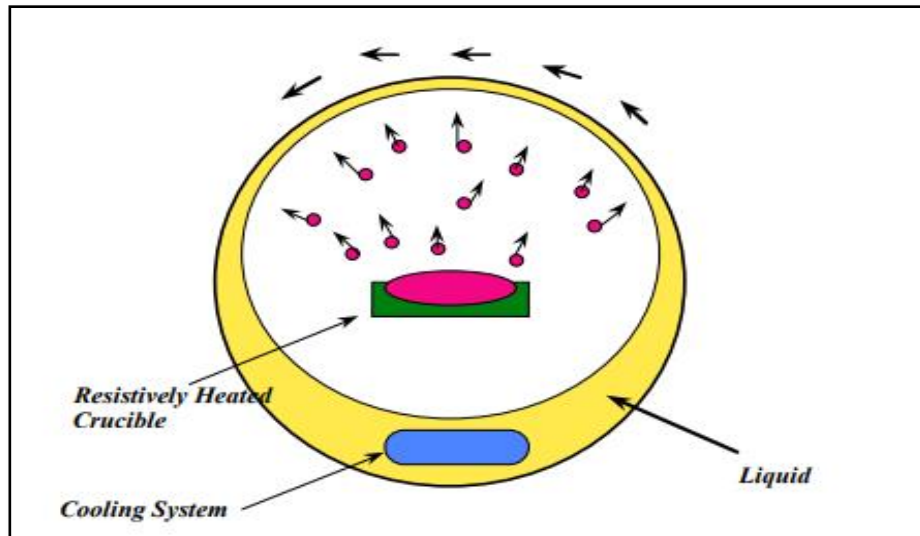


Figure I. 2 : Représentation schématique de la technique en une seule étape [5].

La méthode de vapeur a été développée par **Akoh et al.** [6] pour la production des nanoparticules. Depuis, elle a été modifiée et utilisée par plusieurs chercheurs, y compris **Eastman et al.** [7] qui ont produit des nanofluids de cuivre à l'aide de la condensation de vapeur de cuivre dans un courant d'éthylène glycol sous faible pression. En outre, **Zhou et al.** [9] ont exploité la réaction chimique pour la production de nanoparticules, ils ont obtenu la formation de nanofluids de cuivre métallique par réduction des sels de cuivre inorganiques par l'Hypophosphite de sodium (NaPO_2H_2).

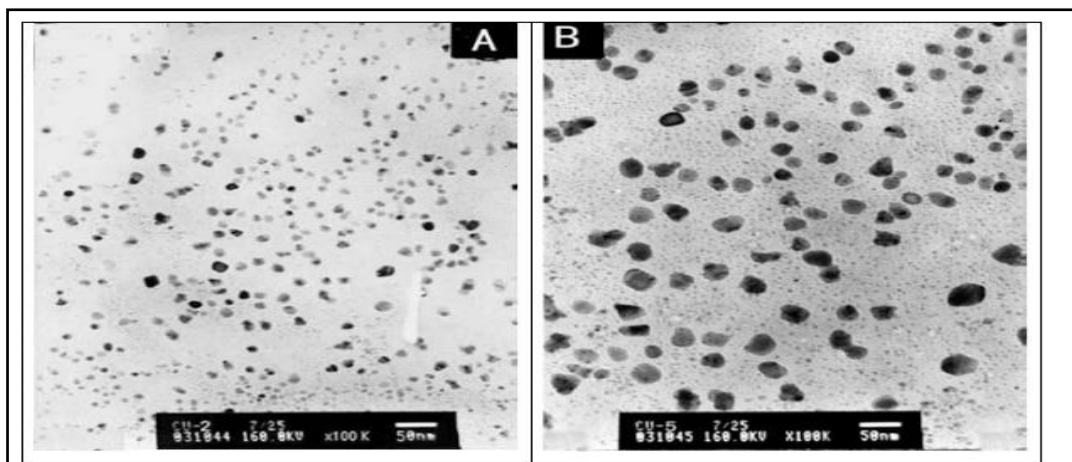


Figure I. 3 : Nanofluides préparés en une seule étape par la méthode de réduction chimique observés par Microscopie Electronique en Transmission (MET), avec différentes concentrations du sel CuSO_4 (A) 0.2 M, (B) 0.5 M [9].

- **L'avantage de la technique à une seule étape**

Les nanoparticules sont pures et ont des tailles plus uniformes.

- **L'inconvénient de la technique à une seule étape**

Le nanofluide est préparé avec une petite quantité car la production d'une grande quantité est faite par lots, ce qui augmente le coût de production.

I.3.2. Technique à deux étapes

Dans cette technique, la première étape consiste en la production des nanoparticules puis dans la deuxième on les disperse dans le fluide de base. L'expérience a montré que, lorsque les nanoparticules sont produites, elles ont tendance à se regrouper sous forme de poudre dans l'environnement ainsi que dans les suspensions. Un agent tensioactif est dissous dans le fluide de base, avant l'ajout des nanoparticules aux fluides de base afin d'éviter l'agrégation des particules nouvellement immergées. De plus, pour une bonne dispersion, une forte action mécanique à l'aide d'un agitateur rotatif ou d'ultrasons est souvent nécessaire afin de briser les agglomérats (voir [la figure I.4](#)).

- **Les avantages de la technique à deux étapes**

Elle est peu coûteuse pour être utilisée dans plusieurs applications d'ingénierie, en plus d'un grand potentiel de production en quantités conséquentes [10].

- **L'inconvénient de la technique à deux étapes**

L'agglomération rapide des nanoparticules individuelles avant la réalisation de la dispersion complète en raison des forces d'attraction de **Van der Waals** entre les nanoparticules. Cette agglomération est un grand obstacle pour atteindre des performances de transfert de chaleur en raison de la sédimentation rapide des particules à l'intérieur du fluide de base.

Les deux techniques de préparation des nanofluids dépendent fortement de l'utilisation des tensioactifs pour la stabilisation des nanoparticules dans le fluide de base. Les tensioactifs couramment utilisés se dégradent de manière significative aux températures supérieures à 60°C [11], cela impose une limitation stricte de l'utilisation de nanofluids comme milieu de transfert de chaleur. **Tavares et Coulombe** [12] ont récemment développé un procédé de

préparation sans tensioactifs pour de très petites quantités de nanoparticules, où ces dernières sont formées et stabilisées avec une source à double plasma.

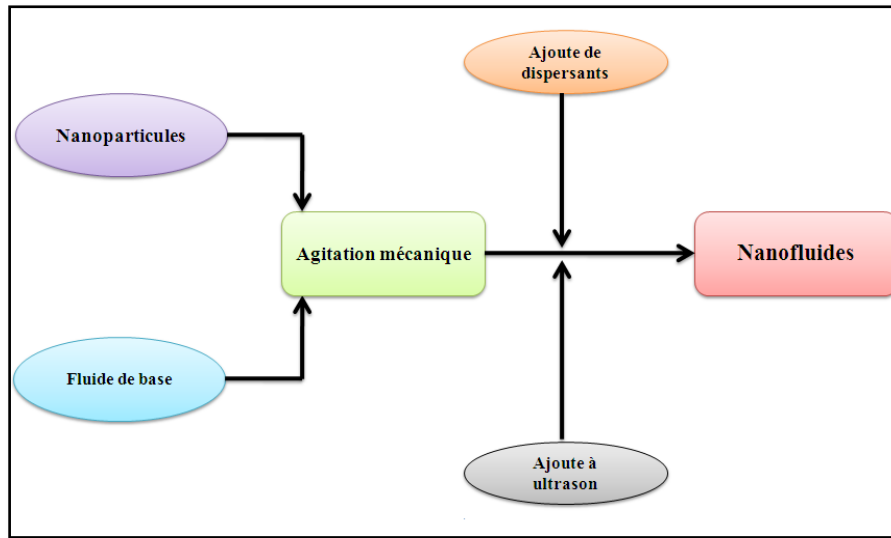


Figure I. 4 : Processus de préparation d'un nanofluide en deux étapes

Ce procédé utilise l'éthylène glycol (EG) comme fluide de base avec une basse pression pour produire les nanoparticules métalliques de cuivre. Cette méthode de préparation a été également étendue à la production de nanofluides à base de nanotubes de carbone (NTC). Les nanofluides produits sont stabilisés après ébullition et pendant plus de 6 mois après leur formation [13].

I.4. Conductivité thermique des nanofluides

Les propriétés thermo-physiques (la masse volumique, la chaleur spécifique, l'expansion thermique, la viscosité dynamique, la conductivité thermique, etc.) des matières liquides sont profondément améliorées par l'ajout des nanoparticules. De nombreux paramètres peuvent avoir un effet notable sur cette modification, citons la nature des nanoparticules, leur forme, leur taille, leur fraction volumique (ϕ), la conductivité thermique du fluide de base et celle des nanoparticules, la température du milieu, etc.

La conductivité thermique est l'une des propriétés thermo-physiques les plus importantes, elle peut évaluer le potentiel d'échange de chaleur au sein du nanofluide. Durant ces deux dernières décennies, de nombreuses recherches théoriques et de mesures en laboratoire traitant des nanofluides portent sur la quantification de l'augmentation de la conductivité thermique de cette famille de fluides caloporteurs. L'intérêt commun de ces études est de

calculer la conductivité thermique (k_{nf}) et de choisir les nanoparticules et le fluide de base les plus appropriés pour obtenir le rapport de la conductivité thermique du nanofluide sur celle du fluide de base (k_{nf}/k_f) le plus élevée possible.

Dans ce qui suit, nous allons faire un état des lieux des résultats existants dans la littérature tant sur le plan théorique qu'expérimental pour l'évaluation de la conductivité thermique des nanofluides.

I.4.1. Modèles théoriques

Les modèles théoriques pour la conductivité thermique des nanofluides peuvent être classés en trois grandes catégories :

- ✓ Les modèles statiques tenant compte des différentes structures géométriques des nanoparticules et de l'état statique du mélange hétérogène nanoparticule-fluide. Ces modèles sont basés sur la théorie du milieu effectif essentiellement le modèle de **Maxwell** [1], qui suppose que les nanoparticules sont immobiles dans le fluide.
- ✓ Les modèles dynamiques sont basés sur un certain type de nano-phénomènes de convection, induite par le mouvement **Brownien**.
- ✓ Les autres modèles tenant compte du mécanisme de la couche liquide d'interface qui provoque une amélioration de la conductivité thermique.

✓ Modèles statiques

Maxwell [1] a été le premier à calculer la conductivité électrique d'un mélange stationnaire de deux matériaux ayant chacun une conductivité électrique propre. Ce modèle a été appliqué également pour calculer la conductivité thermique d'une suspension très diluée contenant des particules sphériques immobiles immergées dans un fluide de base, l'expression de la conductivité thermique (k_{nf}) pour un nanofluide est donnée comme suit

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_s + 2k_f + 2(k_s - k_f)\varphi}{k_s + 2k_f - (k_s - k_f)\varphi} \quad (I.1)$$

La fraction volumique (φ) (voir l'équation I.1) est relativement faible. k_f et k_s désignent respectivement les conductivités thermiques du nano fluide, du fluide de base et des particules solides.

$$\varphi = \frac{\text{Volumed solide}}{\text{Volume totale du nanofluide}} = \frac{v_s}{v_f + v_s} \quad (\text{I.2})$$

Bruggeman [14] a réalisé une étude analytique qui complète celle de **Maxwell**, pour une concentration volumique de particules sphériques relativement élevée. Son expression de la conductivité thermique est donnée par :

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = 1 + \frac{n(k_s - k_f)\varphi}{k_s + (1-n)k_f - (k_s - k_f)\varphi} \quad (\text{I.3})$$

où la fraction volumique des particules est plus élevée par rapport à celle de **Maxwell**. Le facteur n prend la valeur 3 pour les nanoparticules sphériques (dans ce cas, l'expression ci-dessus devient identique à l'expression donnée par **Maxwell**) et 6 pour les nanoparticules cylindriques.

Hamilton et Crosser (1962) [15] ont mené une étude plus générale basée sur le modèle de Maxwell en dérivant un modèle qui tient compte des formes régulières et irrégulières des particules, pour cela, ils ont introduit un facteur géométrique appelé facteur de sphéricité et ont établi l'expression suivante :

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = 1 + \frac{3(k_s - k_f)\frac{\varphi}{\psi}}{k_s + (\frac{3}{\psi} - 1)k_f - (k_s - k_f)\varphi} \quad (\text{I.4a})$$

$$\psi = \frac{\sqrt[3]{\pi}(6v_p)^{\frac{2}{3}}}{A} \quad (\text{I.4b})$$

où ψ représente le facteur de sphéricité son expression est donnée par (I.4b). A et v_p sont respectivement la surface effective et le volume de la particule non sphérique. Pour une nanoparticule sphérique, $\psi = 1$ et l'équation I.4a se réduit à l'expression de Maxwell décrite par l'équation I.1. Selon le modèle **Maxwell, Bruggeman et Hamilton** on déduit que la conductivité des nanoparticules des nanofluids est indépendante de la valeur k_s et dépend seulement de la fraction volumique décrite par l'équation I.5, lorsque la conductivité des nanoparticules est très élevée par rapport à celle du fluide ($k_s \gg k_f$)

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = 1 + \frac{3\frac{\varphi}{\psi}}{1 - \varphi} \approx 1 + 3\frac{\varphi}{\psi} \quad (\text{I.5})$$

✓ Modèles tenant compte de l'effet de la couche liquide d'interface

La formation d'une couche liquide à l'interface fluide-nanoparticules à partir de molécules liquides (Figure I.5) a été proposée comme un mécanisme possible d'amélioration de la conductivité thermique des nanofluids par **Choi et al.** (2003). Ces chercheurs ont développé un modèle basé sur leur proposition [16]. Peu de temps après, deux nouveaux modèles de la conductivité thermiques ont été développés par **Xue** [17] et **Yu et Choi** [18], ces modèles basés sur le modèle de **Maxwell** et introduisent l'effet de la couche liquide d'interface. De plus, ces auteurs considèrent que la nanoparticule est composée de deux parties, nanoparticule propre et couche liquide ayant chacune une conductivité thermique spécifique. Également, la nanoparticule elle-même ayant une conductivité thermique (k_s) et la phase solide des molécules du fluide de base qui entoure la nanoparticule propre, ayant une conductivité thermique (k_{sf})

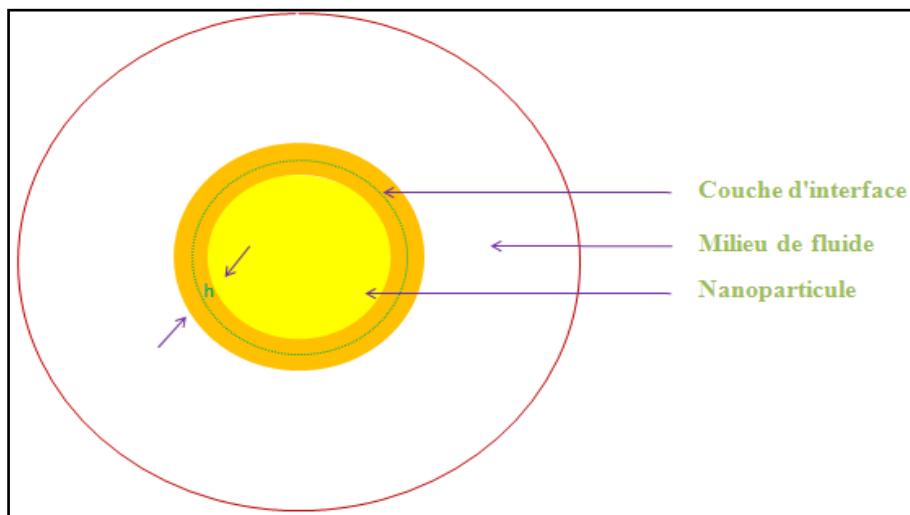


Figure I. 5: Nanoparticule sphérique simple avec la couche liquide dans un fluide de base

Selon les hypothèses mentionnées ci-dessus, la nanoparticule en suspension dans le fluide de base devient une particule équivalente ayant un rayon $r + h$ (figure I.5), également la fraction volumique des nanoparticules augmente et devient φ_e avec une expression comme suit:

$$\varphi_e = \frac{4}{3} \pi (r + h)^3 n = \varphi (1 + \gamma)^3 \quad \text{avec } \gamma = \frac{h}{r} \quad \text{et } \varphi = \frac{4}{3} \pi n r^3 \quad (\text{I.6})$$

où n est le nombre des nanoparticules par unité de volume et γ représente le rapport entre l'épaisseur de la couche liquide (h) et le rayon de la nanoparticule (r). **Yu et Choi** [16] ont proposé une nouvelle formule pour calculer la conductivité des nanofluids. Ils ont remplacé

la nouvelle fraction volumique $\varphi(1 + \gamma)^3$ et la conductivité thermique des nanoparticules k_{se} dans le modèle de **Maxwell** pour la nanoparticule sphérique, enfin ils obtiennent une nouvelle expression de la conductivité thermique de nanofluide [16] sous la forme suivante :

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_{se} + 2k_f - 2\varphi(1+\beta)^3(k_f - k_{se})}{k_{se} + 2k_f + \varphi(1+\beta)^3(k_f - k_{se})} \quad (I.7)$$

k_{se} est la conductivité thermique de la nanoparticule équivalente est donnée par **Schwartz et al.** [16], sous la forme:

$$k_{se} = \frac{[2(1-\lambda) + (1+\beta)^3(1+2\lambda)]\lambda}{-(1-\lambda) + (1+\beta)^3(1+2\lambda)} \quad (I.8)$$

$\lambda = \frac{k_{layer}}{k_s}$ est le rapport entre la conductivité thermique de la couche liquide et celle de la nanoparticule.

✓ Modèles basés sur le mouvement Brownien

Le cadre d'analyse macroscopique de cette catégorie de modèles est également appelé la théorie du milieu effectif ou modèle homogène, mais la valeur effective de la conductivité est obtenue par l'étude de la microconvection qui est causée par le mouvement individuel d'une nanoparticule, c'est le mouvement **Brownien** des nanoparticules dans le fluide. Ce dernier est considéré macroscopiquement statique et au niveau microscopique en état dynamique. Dans ces modèles, on considère que la conductivité thermique des nanofluids est composée de deux termes, le premier est statique lié relativement au modèle de **Maxwell** (1881), et le deuxième est lié au mouvement Brownien.

Le modèle de **Xuan et al.** [19] basé sur la théorie de **Maxwell**, tient compte de l'effet du mouvement Brownien. L'expression de la conductivité thermique dans ce modèle se compose de deux termes: statique et l'autre lié au mouvement Brownien (décrit par la fonction du coefficient de diffusion Brownienne des nanoparticules). La conductivité thermique du nanofluide est calculée à partir d'expression suivante:

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = \left(\frac{k_s + 2k_f + 2(k_s - k_f)\varphi}{k_s + 2k_f - 2(k_s - k_f)\varphi} \right) + \varphi \frac{c_p \rho_p}{2k_f} \sqrt{D_B} \quad (I.9)$$

D_B est le coefficient de diffusion Brownienne des nanoparticules.

Les études de **Koo et Kleinstreuer** [20] en **2005** ont contribué à l'amélioration de la conductivité thermique de nanofluide en tenant compte de deux effets additifs, l'effet statique modélisé par le modèle de **Maxwell** et l'effet dynamique causé par le mouvement Brownien des nanoparticules et par la nano-convection du fluide au voisinage des nanoparticules. L'expression de la conductivité thermique pour les nanoparticules sphériques est donnée par:

$$k_{nf} = k_f \left(1 + \frac{3(k_s - k_f)\varphi}{k_s + 2k_f - (k_s - k_f)\varphi} \right) + 5 \cdot 10^4 \varphi \beta c_p \rho_p \sqrt{\frac{TK_B}{d_p \rho_p}} f(T, \varphi) \quad (I.10)$$

Les deux fonctions β et $f(T, \varphi)$ ont été introduites pour tenir compte de l'écoulement hydrodynamique du fluide en raison du mouvement Brownien.

I.4.2. Travaux expérimentaux

I.4.2.1. Techniques de mesure

Plusieurs techniques de mesure de la conductivité thermique des nanofluids sont utilisées, mais les plus employées sont la méthode de fil chaud en régime transitoire (*Transient Hot Wire en anglais*) [21] et la méthode 3ω [22,23]. Les méthodes relatives aux mesures de la conductivité des nanofluids sont répertoriées de façon exhaustive dans la publication de **Paul et al.** [24,25].

I.4.2.2. Revues bibliographiques

Durant ces trois dernières décennies, nombreuses sont les expériences qui ont eu pour objet la mesure de la conductivité thermique des nanofluids. La première mesure de la conductivité thermique d'une suspension ultrafina a été faite par **Masuda et al.** [26] en 1993 avec la méthode de fil chaud en régime transitoire. Ils ont montré que les conductivités thermiques des nanofluids composées des nanoparticules d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , dioxyde de silicium SiO_2 et dioxyde de titane TiO_2 en suspension dans l'eau peuvent être augmentées avec un pourcentage de 30% pour une fraction volumique de 3,4% de nanoparticules. Ces améliorations sont beaucoup plus élevées par rapport à celles qui sont prédites avec les modèles classiques de la conductivité thermique.

Aux États-Unis, **Choi** [1] en 1995 au laboratoire national d'Argonne a proposé de préparer un nanofluide avec des capacités supérieures de transfert d'énergie thermique. Depuis lors, série d'expériences ont été effectuées sur les nanofluids, la majorité des expériences ont été réalisées par la méthode du fil chaud en régime transitoire et la méthode de 3ω .

X. Wang et al. (1999) [27] ont trouvé une amélioration de la conductivité thermique des nanofluides préparés à partir des nanoparticules d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 ou d'oxyde de cuivre CuO avec une variété de fluides de base comprenant l'eau et l'éthylène glycol. Ainsi ils ont observé que l'amélioration de la conductivité thermique est approximativement proportionnelle à la fraction volumique des nanoparticules. Egalement ils ont remarqué un maximum de 40% d'augmentation de la conductivité pour une fraction volumique de 8%.

Lee et al (1999) [28] ont préparé des nanofluides à partir de la suspension des nanoparticules d'oxyde de cuivre CuO et d'aluminium Al_2O_3 dans les fluides de base l'eau et l'éthylène glycol, et ils ont mesuré la conductivité thermique de leurs nanofluides à l'aide des instruments THW (*Transient Hot Wire*). Ils ont observé des améliorations faibles de la conductivité qui varie entre 5 à 20% pour les fractions volumiques de nanoparticules qui varient de 4 jusqu'à 5%.

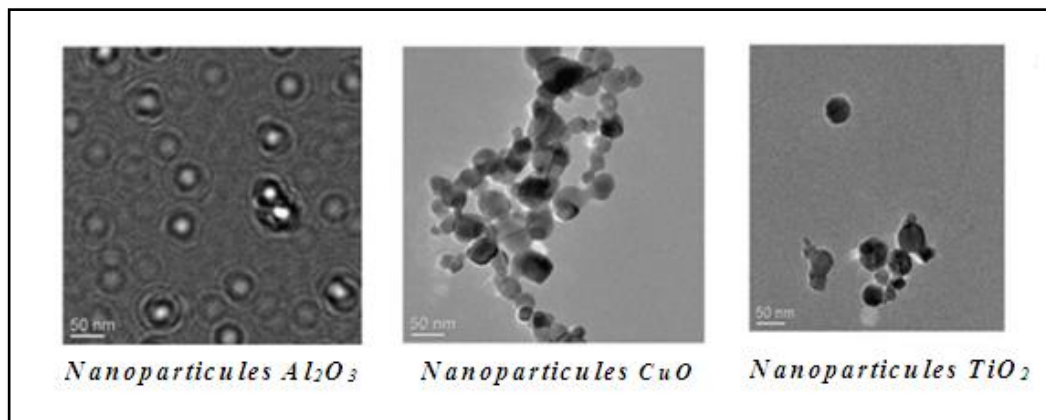


Figure I. 6 : Images par MET des nanoparticules Al_2O_3 , CuO et TiO_2 [29]

Das et al. [30] ont mesuré les conductivités de nanofluide par la suspension des nanoparticules d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et d'oxyde de cuivre CuO dans l'eau pour différentes températures qui varient de 223 jusqu'à 293K, et pour différentes fractions volumiques allant de 1% jusqu'à 4%. Ils ont observé une augmentation linéaire de la conductivité thermique avec la température pour les deux nanofluides.

Murshed, Leong et Yang [31-33] ont effectué des expériences sur plusieurs types de nanofluides. Ils ont préparé les nanofluides avec la suspension des nanoparticules Al_2O_3 et TiO_2 (figure I.6) dans l'eau et EG. Ils ont trouvé que la conductivité thermique augmente de 32% pour le nanofluide TiO_2 -eau quand la fraction volumique des nanoparticules est 5%, de 18% pour le nanofluide TiO_2 -EG et d'une augmentation beaucoup plus élevée de 49% pour le

nanofluid Al_2O_3 -EG pour la même fraction volumique des nanoparticules. Ils ont également indiqué que les nanoparticules TiO_2 ayant la forme cylindrique ont une conductivité thermique plus élevée comparativement à celles ayant une forme sphérique.

Par ailleurs, les métaux comme l'argent, le cuivre, le nickel et l'or, etc., naturellement ont une conductivité thermique plus élevée, ainsi les nanofluids préparés à l'aide des nanoparticules métalliques montrent également des valeurs plus élevées de la conductivité thermique.

Xuan et Li. [24] qui ont synthétisé le nanofluid Cu-eau avec la suspension des nanoparticules de cuivre dans l'eau avec des fractions volumiques de nanoparticules de cuivre inférieur à 7,5%. Leurs mesures de la conductivité thermique ont démontré que la conductivité thermique effective augmente de 78% par rapport à celle de l'eau.

Patel et al. [35] ont mené des expériences sur les nanofluids contenant des nanoparticules d'or et d'argent immergés dans l'eau et ont signalé que la présence de ces nanoparticules dans l'eau conduit à une amélioration de la conductivité thermique de 5 à 21 %.

Toutes ces études expérimentales ont confirmé que la conductivité thermique des nanofluids à base de nanoparticules métalliques ou d'oxydes, est élevée en comparaison aux fluides conventionnels. Cependant, la commercialisation à grande échelle de nanofluids n'a pas encore atteint les objectifs requis à cause de la peur des investisseurs.

I.5. Domaine d'applications des nanofluids

Avec leurs excellentes caractéristiques thermiques, plusieurs chercheurs scientifiques ont envisagé que les nanofluids deviendront la prochaine génération de fluides caloporteurs utilisés pour améliorer le transport de chaleur et l'efficacité énergétique dans plusieurs systèmes thermiques. Dans cette section quelques exemples d'application seront présentés.

I.5.1. Refroidissement des systèmes thermiques

Des fluides caloporteurs conventionnels sont employés comme liquide de refroidissement dans les moteurs des véhicules. L'ajout des nanoparticules dans ces fluides améliore le taux de refroidissement. Cet aspect est étudié par plusieurs groupes de chercheurs, **Tzeng et al.** [36] ont dispersé les nanoparticules Al_2O_3 et CuO dans l'huile de refroidissement du moteur de transmission. Dans une autre application, **Zhang et Que** [37] ont fait une étude pour réduire l'usure (Lubrification) à l'aide des nanoparticules, et améliorer les propriétés tribologiques, et la résistance à l'usure avec la réduction du frottement entre les éléments mécaniques mobiles.

I.5.2. Refroidissement des systèmes électroniques

Dans les circuits intégrés, les nanofluides ont été considérés comme fluides de refroidissement. **Tsai et al.** [38] ont employé un nanofluide à base d'eau pour refroidir une unité centrale de traitement dans un microordinateur. De leur côté, **Ma et al.** [39] ont étudié l'effet du nanofluide sur les possibilités de transport de la chaleur d'un caloduc d'oscillation, ils ont prouvé qu'à la puissance d'entrée de 80 W, et seulement pour une concentration volumique de 1%, la différence de température entre le vaporisateur et le condensateur est de 16.6°C

I.5.3. Refroidissement des systèmes militaires

Les exemples des applications militaires incluent le refroidissement de l'électronique de puissance et les armes à énergie dirigée. Ces derniers impliquent des flux thermiques très élevés ($q > 500$ à 1000 W/cm^2), où les nanofluides ont montrés leur efficacité pour refroidir ces systèmes, et aussi les autres systèmes militaires, y compris les véhicules militaires, les sous-marins, et les diodes lasers à haute puissance [40].

I.5.4. Refroidissement des systèmes spatiaux

Pour les applications dans l'espace, **You et al.** [41] et **Vassallo et al.** [42] ont effectué des études pour montrer que la présence des nanoparticules dans le fluide de refroidissement en électronique joue un rôle très important dans les applications de l'espace où la densité de puissance est très élevée.

I.5.5. Refroidissement des systèmes nucléaires

Les nanofluides améliorent la performance des systèmes de refroidissement des réacteurs nucléaires en particulier dans les réacteurs à eau bouillante (**BWRs: boiling water reactors**). Le flux thermique critique (**CHF: Critical Heat Flux**) [43] observée avec les nanofluide d'ébullition permettra la production de vapeur, peut-être surchauffée à des températures plus élevées que la génération actuelle de réacteurs à eau bouillante qui sont proches de 300°C. La température de la vapeur plus élevée permettra la mise en œuvre de cycles thermodynamiques avec un rendement plus efficace. Ce qui conduira à l'augmentation de l'efficacité globale et à une meilleure utilisation des ressources nucléaires.

I.5.6. Biomédecine

Les nanofluides et les nanoparticules ont beaucoup d'applications biomédicales. Par exemple, pour éviter quelques effets secondaires des méthodes traditionnelles de traitement du cancer, les

nanoparticules à base de fer ont été employées comme transporteur des médicaments. Aussi pour une chirurgie plus sûre en produisant le refroidissement efficace autour de la région à opéré, **Jordan et al.** [44] ont effectué une étude où les nanofluids pourraient être employés pour produire une température plus élevée autour des tumeurs pour tuer les cellules cancéreuses sans affecter les cellules saines voisines.

I.5.7. Autres applications

Dans l'industrie de l'énergie renouvelable, les nanofluids sont utilisés pour augmenter le transfert de chaleur à partir des capteurs solaires aux réservoirs de stockage et pour augmenter la densité d'énergie. D'autre part, concernant la nouvelle technologie liée au réfrigérateur magnétique, les recherches s'orientent aujourd'hui vers l'évaluation du potentiel d'amélioration du transfert de chaleur entre le fluide caloporteur au moyen d'un nanofluide et le matériau magnétocalorique.

I.6. Motivation

Durant ces dernières années, nombreuses sont les études menées qui ont montré que dans certaines conditions, l'ajout de nanoparticules dans un fluide de base pouvait augmenter sa conductivité thermique et donc améliorer le transfert de chaleur par conduction. Jusqu'à nos jours, plusieurs modèles ont été élaborés en vue d'évaluer cette remarquable amélioration de transfert de chaleur, mais aucun ne permet de prédire de façon quantitative les résultats expérimentaux. Ceci est peut être dû au fait que ces modèles ne tiennent pas compte de tous des phénomènes qui se font au niveau microscopique.

Il est bien admis que les caractéristiques microscopiques de nanofluids leur confèrent de transport macroscopique unique et la compréhension de ces caractéristiques a attiré l'attention des chercheurs depuis que ces fluides caloporteurs artificiels commencent à être utilisés. D'un point de vue expérimental, les recherches et analyses concernant l'origine de la forte conductivité thermique effective des nanofluids restent dépendantes des hypothèses qui sont difficiles à vérifier au niveau atomique [45]. Pour combler cette lacune et surmonter ce problème, la méthode de simulation par la DM peut être le meilleur outil disponible pour effectuer une expérience idéale sur l'introduction des nanoparticules dans le fluide de base [46]. En plus cette méthode permet aussi d'étudier de façon systématique le rôle des nanoparticules et leurs responsabilités sur la modification du transfert de chaleur au sein des nanofluids. Également, elle consiste en l'approche la plus adaptée pour comprendre d'une

manière plus approfondie les phénomènes qui engendrent cette modification à l'échelle atomique.

Dans notre étude, nous utiliserons de la technique de DM combinée avec l'approche de la théorie de la réponse linéaire via le formalisme de **Green-Kubo** pour calculer la conductivité thermique effective d'un mélange binaire liquide-solide contenant une seule nanoparticule. Nous examinerons aussi les phénomènes microscopiques dus principalement aux interactions résultant des potentiels interatomiques entre la nanoparticule en suspension et les particules du fluide de base.

Dans le prochain chapitre, nous exposerons une description détaillée de la méthode de simulation utilisée dans le cadre de cette thèse, nous présenterons par la suite une description des modèles des potentiels interatomiques assurant la liaison entre les atomes dans tous les états de la matière, soit solide, liquide ou gazeux.

Références

- [1] J. C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1873.
- [2] S. U. S. Chol, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME-Publications-Fed*, 231 (1995), p99.
- [3] <http://www.cooling-masters.com/articles-46-0/1.html>,
- [4] V. Velagapudi, K. R. Konijeti, K. S. C. Aduru, Empirical correlations to predict thermophysical and heat transfer characteristics of nanofluids. *Thermal science*, 12 (2008), p27.
- [5] Bin Shen .Minimum quantity lubrication grinding using nanofluids. Thesis Doctor of Philosophy (Mechanical Engineering), University Of Michigan, 2008.
- [6] H. Akoh, et al, Magnetic properties of ferromagnetic ultrafine particles prepared by vacuum evaporation on running oil substrate. *Journal of Crystal Growth*, 45(1978), p495.
- [7] J. A. Eastman, et al, Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 78 (2001), p718.
- [8] H. Zhou, Y. Lin, Y. Yin, A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 (2004), p100.
- [9] X. Wei, H. Zhu, T. Kong, L. Wang, Synthesis and thermal conductivity of Cu₂O nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (2009), p4371.
- [10] E. E. Michaelides, *Nanofluidics – Thermodynamic and Transport Properties*, Springer, New York, 2014.
- [11] A. Ghadimi, R. Saidur, H. S. C. Metselaar, A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54 (2011), p 4051.
- [12] J. Tavares, S. Coulombe, Dual plasma synthesis and characterization of a stable copper–ethylene glycol nanofluid. *Powder Technology*, 210 (2011), p132.
- [13] R. Taylor, S. Coulombe, et al, Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 113(2013)011301.
- [14] D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*. Leipzig 24 (1935), p636.

- [14] R. L. Hamilton, O. K. Crosser, Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial & Engineering chemistry fundamentals*, (1962), p187.
- [16] W. Yu, S. U. S. Choi, The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Maxwell model. *Journal of Nanoparticle Research*, 5 (2003), p171.
- [17] Q. Z. Xue, Model for effective thermal conductivity of nanofluids. *Physics letters A*, 307 (2003), p313.
- [18] W. Yu, S. U. S. Choi, The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Hamilton–Crosser model. *Journal of Nanoparticle Research*, 6 (2004), p355.
- [19] Y. Xuan, Q. Li, W.Hu, Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids. *AIChE Journal*, 49 (2003), p1038.
- [20] J. Koo, C. Kleinstreuer, Laminar nanofluid flow in micro heat-sinks. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48 (2005), p2652
- [21] R. A. Perkins, et al, A high-temperature transient hot-wire thermal conductivity apparatus for fluids. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 96 (1991), p247.
- [22] R. Karthik, et al, Thermal conductivity of CuO–DI water nanofluids using $3-\omega$ measurement technique in a suspended micro-wire. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 40 (2012), p1.
- [23] A.Hadaoui, Effets de taille et de concentration sur les propriétés thermiques et rhéologiques des nanofluides (Thèse en cotutelle, Université d'Orléans, Université Cadi Ayyad de Marrakech). (2010).
- [24] H. Loulijat. Simulation par dynamique moléculaire de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Cu) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. Thèse de doctorat, Université Hassan II de casablanca (2015)
- [25] Paul G., Chopkar M., Manna I., Das P.K., Technique for measuring the thermal conductivity of nanofluids: review, *Renewable and sustainable energy review*, 14 (2010), 1913-1924.
- [26] H. Masuda, et al, Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles. Dispersion of Al_2O_3 , SiO_2 and TiO_2 ultra-fine particles. *NetsuBussei (Japan)*, 7 (1993), p227.
- [27] S. U. S. Chol, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME-Publications-Fed*, 231 (1995), p99

- [28] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, 2nd ed, 2002.
- [29] M. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [30] M. S. Green, Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 22 (1954), p398.
- [31] S. K. Das, et al, Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids. *Journal of Heat Transfer*, 125 (2003), p567.
- [32] S. M. S. Murshed, K. C. Leong, C. Yang, Enhanced thermal conductivity of TiO₂—water based nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 44 (2005), p367
- [33] S. M. S. Murshed, K. C. Leong, C. Yang, Determination of the effective thermal diffusivity of nanofluids by the double hot-wire technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39 (2006), p5316.
- [34] K. C. Leong, C. Yang, S. M. S. Murshed, A model for the thermal conductivity of nanofluids—the effect of interfacial layer. *Journal of nanoparticle research*, 8 (2006), p245.
- [35] H. E. Patel, et al, Thermal conductivities of naked and monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids: Manifestation of anomalous enhancement and chemical effects. *Applied Physics Letters*, 83 (2003), p2931.
- [36] Tzeng S.C, C.W Lin and K.D Huang, Heat Transfer Enhancement of Nanofluids in Rotary Blade Coupling of Four-Wheel-Drive Vehicles. *Acta Mechanica* 179(2005): 11-23.
- [37] Z. Zhang and Q. Que, Synthesis, Structure and Lubricating Properties of Dialkyldithio phosphate-Modified Mo-S Compound Nanoclusters, *Wear* 209(1997): 8-12.
- [38] Tsai C.Y, H.T Chien, PP Ding, B Chan, T.Y Luth, P.H Chen, Effect of structural character of gold nanoparticles in nanofluid of heat pipe thermal performance, *Material Letters* 58(2004) 1461 -1465
- [39] MaH. B, C Wilson, B Borgmeyer, K Park, Q Yu, S.U.S Choi, M Tirumala, Effect of nanofluid on the heat transport capability in an oscillating heat pipe, *Applied Physics Letters* 88 (14) (2006) 143116.
- [40] H. Loulijat. Simulation par dynamique moléculaire de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Cu) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. Thèse de doctorat, Université Hassan II de Casablanca (2015)

- [41] You S.M, J.H Kim and K.H Kim, Effect of Nanoparticles on Critical Heat Flux of Water in Pool Boiling Heat Transfer. *Applied Physics Letters* 83(2003): pp. 3374-3376.
- [42] Vassallo P, R Kumar and S D'Amico, Pool Boiling Heat Transfer Experiments in Silica-Water Nano-Fluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47(2004): 407-411.
- [43] R. Taylor, S. Coulombe, et al, Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 113 (2013), p11301.
- [44] Jordan A, R Scholz, P Wust, H FaMng and R Felix, Magnetic Fluid Hypothermia (MFH): Cancer Treatment with AC Magnetic Field Induced Excitation of Biocompatible Superparamagnetic Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 201(1999): 413-419.
- [45] AkbariMahmood, Etude numerique et analytique des caracteristiques thermiques et hydrodynamiques des nanofluides. Thèse de doctorat, Universite de sherbrooke (2012)
- [46] Koblinski, P., Phillpot, S. R., Choi, S. U., & Eastman, J. A. (2002). Mechanism of heat flow in suspensions of nano-sized particles. *International journal of heat and mass transfer*, 45, 855-863.

Chapitre II : Méthode de simulation par la Dynamique Moléculaire

II.1. Introduction

II.2. Principe de simulation de la dynamique moléculaire

II.2.2. Algorithme d'intégration (Résolution de l'équation de Newton)

II.2.3. Conditions périodiques.

II.2.4. Ensemble thermodynamiques

II.2.4.1. Contrôle de la température T

II.2.4.1.1. Couplage proportionnel (Berendsen)

II.2.4.1.2. Couplage intégral (Nosé-Hoover)

II.2.4.2. Contrôle de la pression (P)

II.2.5. Rayon de coupure (Cut-off)

II.3. Champ de force molécule

II.3.1. Interactions intramoléculaires "liées"

II.3.1.1. Expression pour la déformation des liaisons

II.3.1.2. Expression pour la déformation des angles

II.3.1.3. Déformation des dièdres

II.3.2. Interactions intermoléculaires - "non liées"

II.3.2.1. Interactions de Van Der Waals

II.3.2.2. Interactions électrostatiques

II.4. Potentiels de pair les plus utilisés

II.4.1. Potentiels à deux corps

II.4.2. Potentiels à plusieurs corps ajoutés à un potentiel de paires

II.4.2.1. Potentiel de Axilrod-Teller

II.4.2.2. Potentiel de Stillinger-Weber

II.4.3. Potentiel dépendant de la densité

II.4.3.1. Potentiel de Finnis-Sinclair

II.4.3.2. Potentiel de Sutton-Chen

II.4.3.3. Potentiel de Gupta

II.4.3.4. Potentiel de l'atome entouré (EAM)

II.5. Logiciel de dynamique moléculaire

II.6. Conclusion

Références

II.1. Introduction

La dynamique moléculaire (DM), dans sa formulation classique, est un des outils essentiels dans le domaine de la modélisation informatique des processus physico-chimiques à l'échelle atomique. En effet, cette méthode, complétée par des méthodes de modélisation numérique, telles que la méthode de Monte Carlo cinétique [1], le calcul ab-initio (dont fait partie the *Density Functional Theory (DFT)*) [2], la méthode de DM quantique de type **Carr-Parinello** [3], etc., est l'outil principal utilisé pour l'étude des systèmes caractérisés par un grand nombre de degré de liberté.

Le premier travail de simulation par la DM fut publié en **1957** par **Alder et Wainwright**, qui présentèrent des résultats obtenus par ordinateur portant sur l'intégration des équations classiques du mouvement d'un système de sphères dures [4]. L'avancée majeure qui suit provint de **Rahman** [5] en 1964 lorsqu'il étudia les corrélations du mouvement d'atomes dans l'argon liquide en utilisant un potentiel de **Lennard-Jones**. **Stillinger et Rahman** proposèrent en **1974** la première simulation de dynamique moléculaire d'un système réel de l'eau liquide avec lequel ils étudièrent la propagation du son [6]. Quelques années après, en **1977**, **Mc Cammon et al.** [7] lancèrent la première simulation d'une protéine (inhibiteur pancréatique bovin de la trypsine).

Depuis une vingtaine d'années, des travaux scientifiques successifs portant sur la modélisation des systèmes atomiques [8-10] puis moléculaires [11-14] ont été publiés. Ces travaux furent rendus possibles par la mise au point de potentiels d'interaction réalistes qui ont rapidement permis l'étude de systèmes complexes donnant ainsi naissance au concept de "modélisation atomistique" [8-14]. L'intérêt premier de cette approche est de fournir une description au niveau atomique et/ou moléculaire d'espèces et de processus dont la caractérisation expérimentale est limitée. C'est donc une technique qui est souvent couplée à des mesures expérimentales pour en faciliter l'interprétation mais qui possède également un fort potentiel prédictif permettant ainsi de motiver la mise en œuvre d'expériences nouvelles.

De nos jours, le domaine d'application de DM est extrêmement large puisqu'elle permet, entre autres choses, l'étude de propriétés structurales [15-17], spectroscopiques [18-20], thermodynamiques [21-23], dynamiques [24,25] (telles que la diffusion [26,27], la viscosité [28,29], la conductivité thermique [30,31] pour une large variété de systèmes tels que les liquides, les métaux, les semi-conducteurs, les systèmes biologique, les espèces covalentes ou ioniques, les polymères, les cristaux liquides, les agrégats moléculaires et atomiques [32-38].

De plus, elle ne se limite pas à l'étude de systèmes homogènes mais permet de décrire des équilibres de phases, la relaxation d'états métastables et la dynamique de processus aux interfaces.

II.2 Principe de simulation de la dynamique moléculaire

La technique de la simulation par la dynamique moléculaire consiste à déterminer la trajectoire d'un système de particules au cours du temps. Dans cette technique, le temps évolue de manière discrète et l'on souhaite connaître la position et la vitesse des particules à chaque pas de temps.

L'Hamiltonien d'un système classique constitué de N particules de coordonnées $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1,\dots,N}$ et de moments $\{\mathbf{p}_i\}_{i=1,\dots,N}$ s'écrit comme la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle:

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V \quad (\text{II.1})$$

où m_i sont les masses et V est l'énergie potentiel:

$$V = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II.2})$$

Les équations de Hamilton pour le mouvement sont alors les suivantes :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (\text{II.3-a})$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (\text{II.3-b})$$

se réduisent pour l'Hamiltonien (Équation. II.1) à la seconde loi de Newton,

$$\mathbf{F}_i = m_i \times \mathbf{a}_i \text{ avec, } \mathbf{F}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (\text{II.4})$$

Les seules informations nécessaires pour effectuer la simulation par la méthode de la DM sont la distribution du système étudié et l'énergie potentielle qui décrit l'interaction entre ses constituants. Une fois donné un état initial $\{r_i(0), p_i(0)\}$, l'équation. II.4 est intégrée numériquement pour donner des trajectoires d'un système dynamique dans l'espace des phases.

II.2.2. Algorithme d'intégration (Résolution de l'équation de Newton)

Chapitre II : État de l'art de la dynamique moléculaire

Une simulation numérique de DM implique que le temps t soit discrétisé en intervalles finis Δt . Cette grandeur représente alors l'unité élémentaire de temps de calcul, et les équations du mouvement sont intégrées sur chacun de ces intervalles. La discrétisation du temps implique la nécessité d'avoir recours à des algorithmes de calcul pour effectuer l'intégration des équations de **Newton**. Parmi celles-ci, la méthode proposée par **Gear** [39] qui consiste à développer les positions des particules, ainsi que leurs dérivées successives, suivant un développement de Taylor par rapport au temps t :

$$\vec{X}(t + \delta t) = \vec{X}(t) + \delta t \vec{V}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{A}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \vec{B}(t) \dots \quad (\text{II. 5-a})$$

$$\vec{V}(t + \delta t) = \vec{V}(t) + \delta t \vec{A}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{B}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \vec{C}(t) \dots \quad (\text{II. 5-b})$$

$$\vec{A}(t + \delta t) = \vec{A}(t) + \delta t \vec{B}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{C}(t) \dots \quad (\text{II. 5-c})$$

où \vec{X} est le vecteur de position, \vec{V} celui de vitesse et \vec{A} celui d'accélération.

Il est aussi bien connu qu'il existe nombreuses méthodes analytiques de résolution des équations de **Newton**, notons parmi elles, les algorithmes d'**Euler** [40], de **Runge-Kutta** [41-43] et les trois algorithmes de **Verlet**: **Verlet simple** [44], **leapfrog Verlet** (LFV) [45] et **Velocity Verlet** (VV) [46]. Ce dernier est très largement utilisé dans de nombreux codes de DM, c'est celui que nous avons utilisé dans ce travail de thèse. Nous allons donc décrire succinctement son principe.

L'idée de base introduite par l'algorithme de **Velocity Verlet** est que les positions et les accélérations au temps t , ainsi que les positions au temps $(t - \delta t)$ servent à calculer les nouvelles positions au temps $(t + \delta t)$. Dans ce cas, si V_i est la vitesse moyenne de l'atome i sur l'intervalle $[t, (t + \delta t)]$, alors sa position X_i à l'instant $(t + \delta t)$ est définie par :

$$\vec{X}_i(t + \delta t) = \vec{X}_i(t) + \delta t \vec{V}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{A}_i(t) \quad (\text{II. 6})$$

On peut écrire un développement quasi-identique pour un intervalle de $[(t - \delta t), t]$. Dans ce cas, le vecteur X_i à l'instant $(t - \delta t)$ s'écrit :

$$\vec{X}_i(t - \delta t) = \vec{X}_i(t) - \delta t \vec{V}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{A}_i(t) \dots \quad (\text{II. 7})$$

Si on additionne les deux équations ci-dessus, on obtient alors :

$$\vec{X}_i(t + \delta t) = 2\vec{X}_i(t) - \vec{X}_i(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{A}_i(t) \quad (\text{II. 8})$$

L'accélération est exprimée en fonction de la force F_i s'appliquant sur la particule i , qui dérive elle-même de l'énergie potentielle U :

$$\vec{A}_i(t) = \frac{\vec{F}_i}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U}{\partial \vec{X}_i}. \quad (\text{II. 9})$$

Ainsi, on obtient l'expression de l'algorithme de **Verlet** :

$$\vec{X}_i(t + \delta t) = 2\vec{X}_i(t) - \vec{X}_i(t - \delta t) + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \delta t^2. \quad (\text{II. 10})$$

La particularité de cet algorithme est que l'expression des vitesses n'y apparaît pas explicitement. Le couplage de la température au temps $(t + \delta t)$ s'effectue avec les vitesses à $(t + \delta t/2)$.

L'algorithme de **Velocity Verlet** est à la fois simple à implémenter, précis et stable pour des grands pas de temps, ce qui explique sa popularité parmi les algorithmes de dynamique moléculaire. Cet algorithme ne nécessite que la donnée d'une seule configuration de positions et de vitesses pour démarrer, contrairement à l'algorithme de **Verlet** original.

II.2.3. Conditions périodiques.

Dans les simulations de DM, les boîtes de la simulation ont évidemment des dimensions finies et fixes. Ce qui peut causer des problèmes aux frontières du système. Donc les atomes proches de la frontière auraient moins de voisins que ceux de l'intérieur. Evidemment cette situation n'est pas réaliste, à la limite si l'on étudie un seul cluster d'atomes cette approche n'a pas d'effets importants mais si l'on veut étudier l'évolution d'un gaz d'atomes, les effets de surface induits fausseraient les résultats de simulation.

La solution est que chaque particule dans la boîte a la possibilité d'interagir non seulement avec les autres particules qui existent dans la boîte mais aussi avec leurs images dans les boîtes adjacentes (indiqué par des cercles pointillés dans la [figure II. 1](#)). Ainsi, les interactions «traversent» les frontières de la boîte. Comme exemple, le calcul des forces sur l'atome rouge dans la boîte centrale s'effectue à partir des contributions des autres atomes de cette boîte (les atomes verts) et des boîtes avoisinantes (les atomes bleus) qui se trouvent à l'intérieur de la distance de troncature R_c (Rayon de coupure). En outre, quand un atome, comme l'atome jaune, quitte la boîte centrale il doit être remplacé par une particule identique entrant en même temps par la face opposée à la même vitesse.

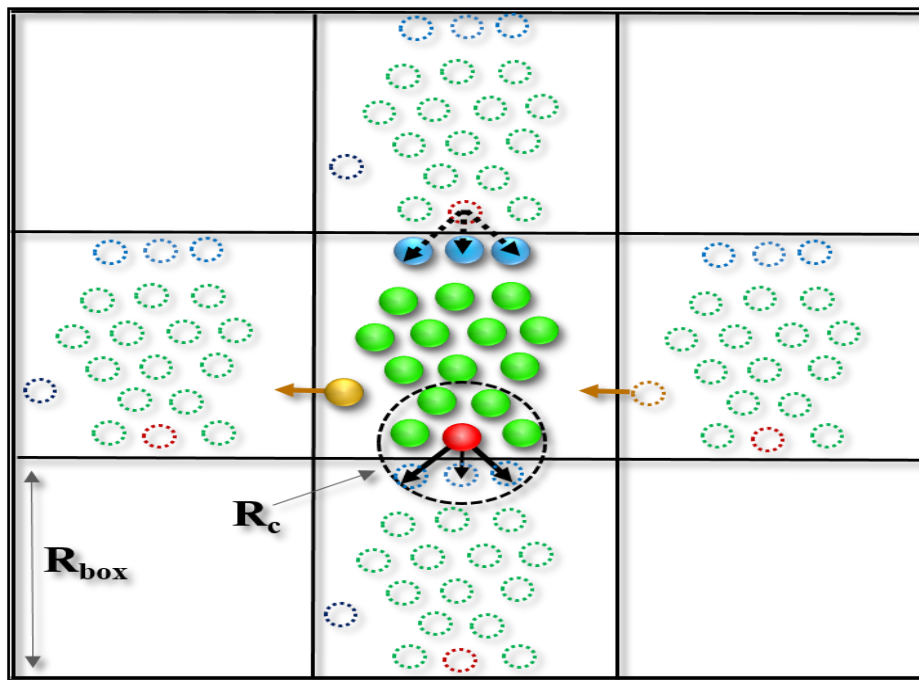


Figure II. 1 : Conditions aux frontières périodiques.

Cependant, la boîte R_{box} doit excéder deux fois le Rayon de coupure ($2R_c < R_{box}$) et éviter que les particules interagissent avec trop d'images, en interagissant avec une particule ou l'image de particule la plus proche d'elle [47].

II.2.4. Ensemble thermodynamiques

Un système peut être isolé c'est à dire pas d'échange de matière, de travail ou de chaleur avec l'environnement extérieur au système ou peut d'échange de l'énergie avec un autre système. Nous décrivons le cas d'un système isolé et le cas d'un système en contact avec un thermostat.

L'ensemble NVE : dans une simulation de DM standard (décrite par l'équation (II.4)), les équations de Hamilton décrivent l'évolution de particules pour un nombre de particules N constant. L'énergie totale est conservée : l'ensemble décrit par les simulations est l'ensemble microcanonique ($N;V;E$). Ce système est isolé.

L'ensemble NVT est le système décrit dans l'ensemble canonique ($N;V;T$), il peut échanger de l'énergie sous forme de chaleur avec un thermostat. Notons que le système ($NVT +$ thermostat) est décrit dans un ensemble ($N;V;E$), autrement dit, le thermostat ainsi que le système NVT constitue un système isolé.

En principe, l'intégration des équations de **NEWTON** conserve l'énergie totale du système.

Cependant, si le volume V de la boîte ainsi que le nombre d'atomes N sont maintenus constants, on génère un ensemble microcanonique (N,V,E) . Souvent, il est préférable de maintenir la température ou la pression constante durant la dynamique plutôt que l'énergie totale. On couple alors le système à un bain thermique ou de pression. Dans ce cas la température ou la pression deviennent des variables indépendantes dont on peut choisir la valeur, comme sera indiqué dans les deux paragraphes suivants.

II.2.4.1. Contrôle de la température

II.2.4.1.1 Couplage proportionnel (Berendsen)

Cette méthode est appelée la méthode de faible couplage à un bain thermique ("*weak coupling method*") développée par **Berendsen et al.** [48]. Elle est basée sur la modification de l'équation des mouvements des atomes afin d'obtenir une relaxation du premier ordre de la température T vers la température de référence T_0 .

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_T} [T_0 - T(t)] \quad (\text{II.11})$$

où τ_T est le temps de relaxation de la température.

Or la température d'un ensemble à N_{dl} degrés de liberté peut être déterminée, d'après la théorie de l'équipartition de l'énergie cinétique, par l'équation de **Clausius**.

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) = \frac{1}{2} N_{dl} K_B T(t) \quad (\text{II.12})$$

où N_{dl} est le nombre de degré de liberté du système, k_B la constante de **Boltzman**, ϑ_i la vitesse de l'atome i de masse m_i .

Le contrôle de la température du système peut donc s'effectuer en modifiant les vitesses des atomes à l'aide d'un facteur de correction $\lambda(t)$:

$$\lambda(t) = \sqrt{\left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right)\right]}. \quad (\text{II.13})$$

Le paramètre de relaxation τ_T peut-être ajusté en fonction du système. Il doit être choisi suffisamment petit de manière à maintenir la température moyenne proche de T_0 .

II.2.4.1.2 Couplage intégral (Nosé-Hoover)

Le thermostat de **Nosé-Hoover** propose de réaliser des simulations de dynamique moléculaire à température constante en autorisant la fluctuation de l'énergie totale du système. L'idée de ce thermostat est de créer un réservoir d'énergie et de le considérer comme un degré de liberté

supplémentaire pris en compte dans la description du système à travers un Hamiltonien étendu [49]. Ce réservoir est un thermostat qui permet de contrôler la température. **W.G. Hoover** a complété cette étude [50] et établit les équations suivantes :

$$\vec{r}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (\text{II.14})$$

$$\vec{p}_i = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) - \zeta \vec{p}_i \quad (\text{II.15})$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left[\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} - 3N_{dl} k_B T(t) \right] \quad (\text{II.16})$$

avec ζ est un coefficient de friction thermodynamique qui permet l'échange de la chaleur avec le thermostat, et Q la masse associée au thermostat. Les équations précédentes permettent d'obtenir la statistique de l'évolution du système dans l'ensemble canonique.

II.2.4.2 Contrôle de la pression

Le contrôle de la pression s'effectue de manière analogue à celui de la température. Dans ce cas, la correction est appliquée au volume global et donc à la position des atomes. On modifie l'équation de mouvement des atomes afin d'obtenir une relaxation du premier ordre de la pression P par rapport à la pression de référence P_0 :

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_T} [P_0 - P(t)] \quad (\text{II.17})$$

où τ_T est le temps de relaxation de la pression.

La pression instantanée peut être obtenue à l'aide du viriel des forces θ et de l'énergie cinétique du système :

$$P(t) = \frac{2}{3V_{xyz}(t)} [E_c(t) - \theta(t)], \quad (\text{II.18})$$

où V_{xyz} est la taille de la boîte de simulation.

$$\theta(t) = \frac{1}{2} \sum_{i < j} R_{ij}(t) F_{ij}(t), \quad (\text{II.19})$$

où $R_{ij}(t)$ est la distance entre les atomes i et j et $F_{ij}(t)$ est la force d'interaction de i sur j .

La pression est modifiée par un ajustement du volume de la boîte. Cette variation est reliée à la compressibilité isotherme κ . Le couplage s'effectue donc par ajustement de la valeur des coordonnées atomiques et de la taille de la boîte de simulation grâce à un facteur d'homothétie μ (pour la taille de boîte) et $\mu^{1/3}$ (pour les coordonnées) :

$$\mu(t) = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau'_P} (P_0 - P(t)) \right], \quad (\text{II.20})$$

avec $\tau'_P = \tau_P / \kappa$. Le temps de relaxation τ_P étant un paramètre adaptable, il n'est pas nécessaire de connaître la valeur de κ avec précision (dans le cas d'un liquide peu compressible, comme l'eau, $\kappa = 4,591 \cdot 10^{-4} \text{MPa}^{-1}$) [51].

II.2.5. Rayon de coupure (Cut-off)

La partie la plus consommatrice en temps de calculs dans les simulations de DM concerne le calcul des forces agissant sur chaque atome. Au-delà d'une certaine distance qui dépend du potentiel d'interaction utilisé, la force d'un atome agissant sur un autre est quasi-nulle et affecte peu la dynamique du système. Si on définit un rayon de coupure au-delà duquel la force d'interaction n'est pas calculée, on évite un grand nombre d'opérations inutiles à chaque pas de calcul.

L'exemple de la [figure II.2](#) montre le potentiel de LJ en fonction de la distance entre deux atomes ; pour $r_{ij} \rightarrow \infty$, on a $\lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} V(r_{ij}) \rightarrow 0$. C'est pourquoi le calcul de l'interaction entre deux atomes à grandes distances n'apporte qu'une contribution négligeable à la force agissant sur chacun des deux atomes. En choisissant un rayon de coupure (r_{cin}) au delà duquel le calcul des forces n'est pas effectué ($V(r_{ij} > r_{cin}) = 0$), on limite le nombre de ces calculs

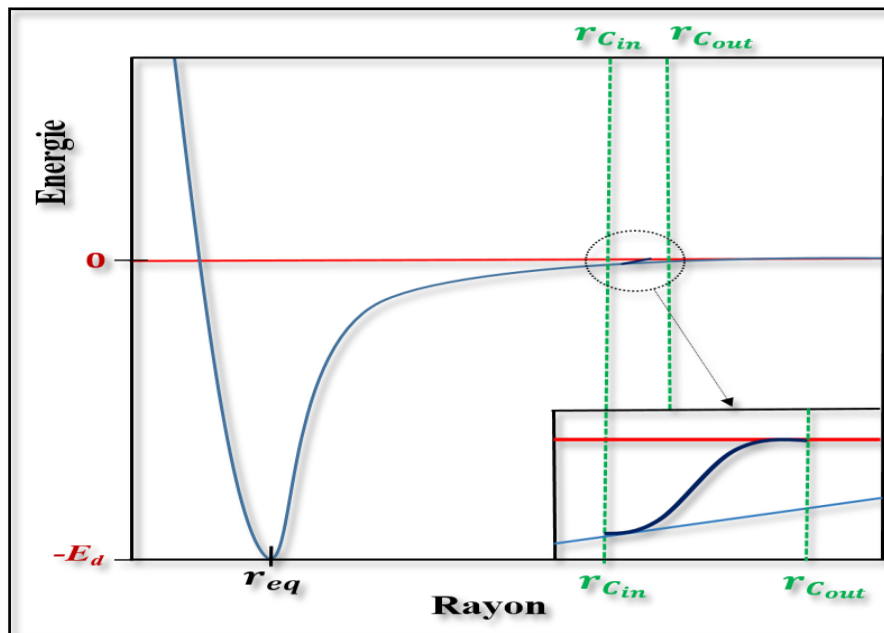


Figure II. 2 : Potentiel de LJ en fonction de la distance entre deux atomes en interaction.

Chapitre II : État de l'art de la dynamique moléculaire

Cependant la coupure nette à partir de r_{cin} peut mener à des problèmes de conservation d'énergie, un potentiel de lissage est ajouté au-delà de r_{cin} . Celui-ci joue le rôle de lisser le potentiel jusqu'à un second rayon de coupure r_{cout} [51].

Le potentiel interatomique pour $r_{cin} < r_{ij} < r_{cout}$ s'écrit :

$$V_{\infty}(r_{ij}) = \frac{(r_{cout}^2 - r_{ij}^2)(r_{cout}^2 + 2r_{ij}^2 - 3r_{cin}^2)}{(r_{cout}^2 - r_{cin}^2)^3} \times V(r_{ij}) \quad (\text{II.21})$$

Donc le potentiel $V(r_{ij})$ sera comme suit :

$$V_{ij}(r_{ij} > r_{cin}) = V(r_{ij}) \quad (\text{II.22-a})$$

$$V_{ij}(r_{cin} < r_{ij} < r_{cout}) = V_{\infty}(r_{ij}) \quad (\text{II.22-b})$$

$$V_{ij}(r_{cout} < r_{ij}) = 0 \quad (\text{II.22-c})$$

II.3. Champ de force molécule

Dans les simulations de DM, l'énergie potentielle $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)$ qui caractérise le champ de force $\vec{F}_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)$ tend à reproduire le plus fidèlement possible l'ensemble des interactions intramoléculaires et intermoléculaires du système simulé. Sa forme analytique est la suivante:

$$V = \sum_{liaisons} K_b(b - b_0)^2 + \sum_{angles} K_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dièdres} \sum_n V_n(1 + \cos(n\phi - \gamma)) + \sum_{i < j} \left[\frac{q_i q_j}{R_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right] \quad (\text{II.23})$$

On note que chacun de ces termes possède une position d'équilibre préférentielle (longueur de liaison, angle de liaison...).

II.3.1. Interactions intramoléculaires "liées"

Les déformations des liaisons et des angles sont représentées par un oscillateur harmonique avec une sommation sur toutes les liaisons covalentes ou sur tous les angles entre atomes liés par liaisons "covalentes".

II.3.1.1. Expression pour la déformation des liaisons

$$\sum_{liaisons} K_b(b - b_0)^2. \quad (\text{II.24})$$

où b est la longueur de liaison instantanée (en Å), b_0 est la valeur de liaison à l'équilibre et K_b est la constante de force (en kcal.mol⁻¹.Å⁻¹).

II.3.1.2. Expression pour la déformation des angles

$$\sum_{\text{angles}} K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (\text{II.25})$$

avec θ est l'angle instantané (en °), θ_0 est la valeur à l'équilibre (en °) et K_{θ} est la constante de force associée (en kcal.mol⁻¹).

II.3.1.3. Déformation des dièdres

Le terme énergétique de déformation des dièdres φ concerne trois liaisons et donc quatre atomes A, B, C et D consécutifs. L'angle dièdre φ correspond à l'angle entre les liaisons AB et CD, donc à la rotation autour de la liaison BC. Ce terme contribue à la barrière d'énergie lors de la rotation d'une liaison. Dans **AMBER** (*Assisted Model Building with Energy Refinement*), le terme de torsion est défini de la manière suivante :

$$\sum_{\text{dièdres}} \sum_n V_n (1 + \cos(n\varphi - \gamma)) \quad (\text{II.26})$$

où V_n est la valeur de la barrière de rotation d'ordre n (en kcal.mol⁻¹), γ la phase (en °) et φ la valeur instantanée du dièdre (en °).

Chaque terme correspondant à un angle dièdre φ contenant plusieurs termes en V_i : le terme en V_1 correspond à une rotation complète autour de la liaison, le terme en V_2 à un demi-tour, etc.

II.3.2. Interactions intermoléculaires - "non liées"

Toutes ces interactions non liées concernent les atomes qui appartiennent à des molécules différentes ou qui sont liés par plus de trois liaisons covalentes. Les interactions sont décrites par deux termes: le terme de **Lennard-Jones**, aussi appelé terme de **Van Der Waals** et le terme électrostatique.

II.3.2.1. Interactions de Van Der Waals

Les interactions de **Van Der Waals** sont représentées par un potentiel d'expression suivante :

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{II.27})$$

où ε_{ij} et σ_{ij} sont les paramètres de Lennard-Jones pour les interactions entre les atomes i et j , et ε_{ij} représente la profondeur du puits de **Van Der Waals** à la distance r_{ij} (figure II.3). Le terme en $-\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^6$ représente la dispersion attractive de **London** entre deux atomes et celui en $\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{12}$ la répulsion due à l'exclusion de Pauli [52].

Pour deux atomes i et j différents, on applique les règles de mélange de **Lorentz-Berthelot**

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \times \epsilon_{jj}} \quad (\text{II.28})$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (\text{II.29})$$

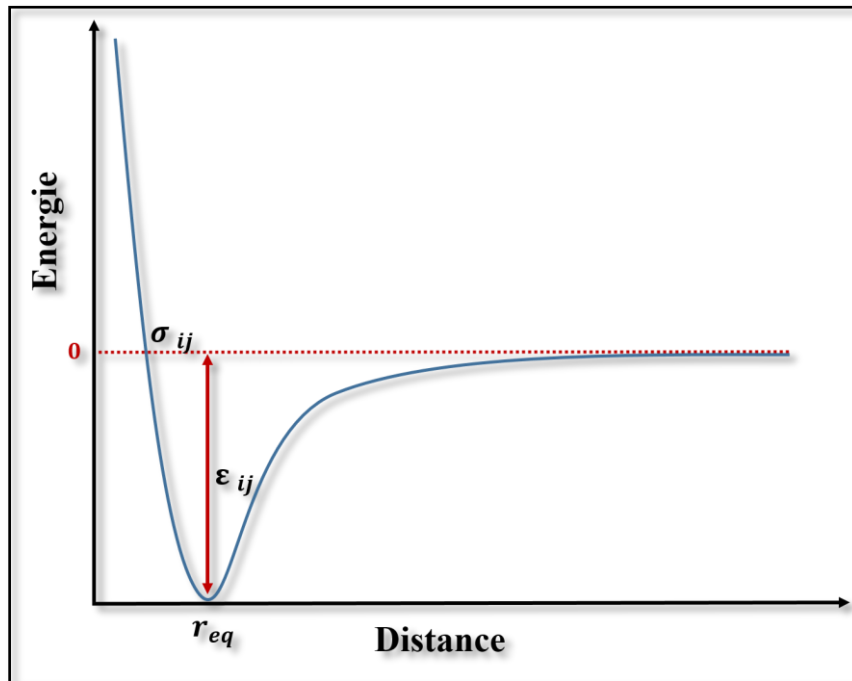


Figure II. 3:Modèle des paramètres de Van Der Waals pour une molécule diatomique de type X-X. Energie d'interaction en fonction de la distance interatomique.

II.3.2.2. Interactions électrostatiques

Les interactions coulombiennes sont représentées par un potentiel en R_{ij} :

$$\sum_{i < j}^N \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (\text{II.30})$$

où q_i et q_j sont les charges partielles des atomes i et j .

Cependant, la grande partie des calculs dans la simulation par la dynamique moléculaire repose sur la qualité des potentiels interatomiques qui seront choisis. En générale, les potentiels les plus simples, les potentiels de paires, sont suffisants pour des systèmes monoatomiques à structure dense. Pour cette raison, on va s'intéresser par la suite seulement aux potentiels interatomiques.

II.4. Potentiels de pair les plus utilisés

Le potentiel de sphères dures est considéré comme le premier potentiel utilisé en dynamique moléculaire, ce potentiel modélise les collisions instantanées. Le fait qu'il ne donne aucune

information sur l'énergie du système car il ne modélise pas les liaisons, il est utilisé pour étudier l'empilement dans les systèmes colloïdaux [53].

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & (r_{ij} \leq r_0) \\ 0 & (r_{ij} > r_0) \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

II.4.1. Potentiels à deux corps

Le potentiel de **Lennard-Jones (LJ)** le plus utilisé est le potentiel d'indices $m = 12$ et $n = 6$.

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^m - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^n \right] \quad (\text{II.32})$$

Le terme d'indice m , dominant à courte distance, modélise la répulsion entre atomes quand ils sont très proches. Son origine physique est liée au principe de Pauli; quand les nuages électroniques entourant les atomes commencent à se chevaucher, l'énergie du système augmente brusquement. Le terme d'indice n dominant à grande distance, constitue la partie attractive du potentiel. Il crée la cohésion du système et traduit l'action des forces de dispersion de **Van der Waals** [54].

Le potentiel de Morse est équivalent au potentiel de **LJ** mais avec des exponentielles. Il est physiquement plus approprié mais le calcul d'une exponentielle est plus fastidieux en terme de calcul. Ce potentiel est largement utilisé pour modéliser les molécules diatomiques avec des liaisons covalentes [55].

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = D_{ij} \left(\exp^{-2\alpha_{ij}(r_{ij}-r_{0ij})} - 2 \exp^{-\alpha_{ij}(r_{ij}-r_{0ij})} \right) \quad (\text{II.33})$$

Les potentiels de paires de type **LJ** ou **Morse** donnent une bonne description des interactions dans des systèmes tels que les gaz rares et le C^{60} solide ou la structure électronique d'un atome ou d'une molécule n'est pas perturbée par l'environnement de coordination locale de cet atome ou de cette molécule.

Enfin, notons les potentiels de **Buckingham**, qui sont intermédiaires entre les potentiels de **Morse** et **LJ** [56]:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = A \exp \left(\frac{r_{ij}}{r_B} \right) - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (\text{II.34})$$

II.4.2. Potentiels à plusieurs corps ajoutés à un potentiel de paires

II.4.2.1. Potentiel de Axilrod-Teller

Le potentiel de **Axilrod-Teller** [57] est une interaction à trois corps usuellement utilisé en conjonction avec le potentiel de **LJ**. Il est employé pour améliorer la précision des calculs faits pour des clusters de type **Van der Waals** tels que ceux formés par les gaz rares. Sa forme analytique est la suivante :

$$V_{ijk} = E_0 \left[\frac{1+3\cos\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3} \right] \quad (\text{II.35})$$

où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j . θ_1 est l'angle entre les vecteurs r_{ij} et r_{ik} . E_0 est un coefficient positif dont la valeur dépend des grandeurs des éléments de la matrice dipolaire et des énergies orbitale sp.

II.4.2.2. Potentiel de Stillinger-Weber

Le potentiel de **Stillinger-Weber** [58] est celui des premières tentatives pour modéliser un semi-conducteur avec un modèle classique :

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda \exp \left[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma(r_{ik} - a)^{-1} \right] \left(\cos\theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (\text{II.36})$$

où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j cette distance est toujours inférieure au rayon de cut-off a . θ_{ijk} est l'angle entre les vecteurs r_{ij} et r_{ik} . La fonction h appartient à une famille de deux paramètres ($\lambda, \gamma > 0$).

Ce potentiel donne une description assez réaliste du silicium cristallin.

II.4.3. Potentiel dépendant de la densité

II.4.3.1. Potentiel de Finnis-Sinclair

Finnis et Sinclair [59] ont développé un potentiel empirique à courte portée pour étudier les métaux et leurs alliages.

$$V = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{i=j \\ i \neq j}}^N \phi_{ij}(r_{ij}) - A \sqrt{\sum_{\substack{i=j \\ i \neq j}}^N \rho_{ij}(r_{ij})} \right] \quad (\text{II.37-a})$$

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = (r_{ij} - c)^2 (c_0 + c_1 r_{ij} + c_2 r_{ij}^2) \quad (\text{II.37-b})$$

$$\rho_{ij}(r_{ij}) = (r_{ij} - d)^2 + \beta \frac{(r_{ij} - d)^3}{d} \quad (\text{II.37-c})$$

où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j . c et d sont deux paramètres qui existent entre le deuxième et le troisième voisin. Les trois paramètres c_0 , c_1 et c_2 sont des paramètres libres pour l'ajustement avec les données expérimentales. β est un paramètre choisi pour introduire un maximum de ϕ dans la distance du premier voisin.

La théorie à l'origine de ce potentiel découle de l'approximation du second moment de la théorie de Liaison Forte (*Tight Binding*). Elle établit que la largeur de bande et l'énergie du système sont proportionnelles à la racine carrée de la densité électronique.

II.4.3.2. Potentiel de Sutton-Chen

Il s'agit d'une forme à longue portée du potentiel de **Finnis-Sinclair**

$$V = \varepsilon \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{i=j \\ i \neq j}}^N \phi_{ij} + c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right] \quad (\text{II.38-a})$$

$$\phi_{ij} = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n \quad (\text{II.38-b})$$

$$\rho_i = \sum_{\substack{i=j \\ i \neq j}}^N \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m. \quad (\text{II.38-c})$$

où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j , c est un paramètre sans dimension positif, ε est paramètre énergétique, a est un paramètre de longueur, n et m sont des nombre entiers positifs.

Ce potentiel a été paramétré pour beaucoup de métaux et est aussi adapté pour les alliages métalliques [60].

II.4.3.3. Potentiel de Gupta

Le potentiel de Gupta a une forme fonctionnelle similaire au potentiel de **Sutton-Chen** excepté le fait qu'il utilise des fonctions exponentielles plutôt que des puissances. Il a la forme suivante :

$$V = \sum_i \left\{ \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} \exp \left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] - \sqrt{\sum_{i \neq j} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right]} \right\} \quad (\text{II.39})$$

où r_{ij} est la distance entre l'atome i et j , et $r_0^{\alpha\beta}$ représente la distance des premiers voisins de la maille $\alpha\beta$. $\xi_{\alpha\beta}$ est l'intégrale de sauts efficace. q décrit la dépendance relative avec la distance interatomique, tandis que p décrit seulement les interactions des espèces atomiques.

Cleri et Rosato ont paramétré ce potentiel pour une grande variété de métaux [61] tels que les métaux de transitions et les métaux nobles ainsi que pour des alliages métalliques.

II.4.3.4. Potentiel de l'atome entouré (EAM)

Le potentiel d'interaction de type « **Embedded Atom Model** » (**EAM**) a été développé par **Daw and Baskes** [62-66] pour décrire les métaux à travers les électrons de conduction délocalisée. Le développement de ce potentiel a connu [48] un important progrès dans la description des métaux avec une bonne précision.

C'est un potentiel à N corps pour lequel on calcule l'énergie nécessaire à l'immersion d'un atome dans la densité électronique induite par les autres atomes du système.

L'énergie totale du système s'écrit :

$$E_{\text{tot}} = \sum_i E_i = \sum_i F_i(\rho_{h,j}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (\text{II.40})$$

où E_i est l'énergie de l'atome i , $\rho_{h,j} = \sum_{i \neq j} \rho_j(\mathbf{r}_{ij})$ est la densité électronique due aux autres atomes du métal en i , et ρ_j est la contribution à la densité électronique totale de l'atome j (on suppose que la densité électronique totale est la superposition linéaire des contributions individuelles de chaque atome). $F_i(\rho_{h,j})$ est l'énergie nécessaire pour immerger un atome dans le nuage électronique, et Φ_{ij} est un potentiel de paire assurant la répulsion entre les électrons de cœur (Exclusion de **Pauli**) et corrigeant l'approximation du calcul de la partie immersion. En pratique, on utilise la forme fonctionnelle **EAM** dont on ajuste les paramètres sur des propriétés physiques mesurées ou issus de calculs **DFT** en fonction du métal à simuler.

Au début, les potentiels **EAM** et **Finnis-Sinclair** ont été développés avec ajustement sur des paramètres résultants de l'expérience. La tendance actuelle consiste à inclure où une quantité importante d'informations extraite à partir des méthodes de simulation ab-initio [67-76].

Les données d'ab-initio ont considérablement amélioré la fiabilité des potentiels par échantillonnage des grandes zones de l'espace de configuration, y compris les configurations loin des zones échantillonnées par des données expérimentales. Les données d'ab-initio peuvent être incluses sous forme d'énergies ou de forces pour les structures réelles ou artificielles du cristal [68]. Ainsi, il y a eu des progrès significatifs dans l'amélioration des méthodes d'ajustement de potentiels [69,77,78], y compris les approches basées sur les réseaux de neurones [79,80] et les algorithmes génétiques [81,82].

II.5. Logiciel de dynamique moléculaire

L'implémentation de la méthode de la DM se fait par plusieurs codes, parmi les codes plus utilisées, citons, **GROMOS** [83], **AMBER** [84], **X-PLOR** [85], **molody**[86] et **LAMMPS** [87]. Dans ce travail de recherche nous avons utilisé le code **LAMMPS** qui a été développé depuis des années 1990 dans le cadre d'une coopération de recherche entre les deux laboratoires Sandia National Laboratories et **Lawrence Livermore National Laboratory** (LLNL) et trois compagnies (Cray, Bristol Myers Squibb et Dupont) pour les simulations de DM classique. Il est distribué gratuitement et maintenant largement utilisé pour les systèmes atomiques, polymères, biologiques, métalliques, granulaires avec un nombre de particules allant de quelques milliers à plusieurs milliards.

En général, le code **LAMMPS** est fondé sur une intégration des équations newtoniennes du mouvement pour l'ensemble des atomes, des molécules, ou des particules qui interagissent via les forces à courte ou à longue portée avec une variété des conditions initiales et/ou aux limites. D'un point de vue algorithmique et informatique, le code **LAMMPS** a été développé et continue d'être maintenu et amélioré par **Steve Plimpton**, **Paul Crozier**, et **Aidan Thompson** utilisant la technique de la liste des voisins avec l'algorithme de décomposition spatiale adapté aux machines massivement parallèles. Depuis **2004**, il inclut en plus les caractéristiques des autres codes parallèles écrits au laboratoire Sandia, à savoir GranFlow, Warp ou Grasp de décomposition spatiale, et ParaDyn (décomposition atomique et des forces).

La version actuelle du code **LAMMPS** est écrite en langage C++ et est "open source". Les programmeurs peuvent utiliser les commandes déjà intégrées dans la bibliothèque ou développer les caractéristiques selon leurs objectifs et besoins. De plus, il intègre les formats de données de nombreux logiciels de visualisation ou d'analyse des données.

Des informations supplémentaires sont disponibles sur le site de **LAMMPS** [87].

II.6. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le principe de la méthode de DM qui nous servira dans les travaux présentés dans ce mémoire à l'aide du logiciel **LAMMPS**. Nous avons donc décrit le principe général de DM et les principaux algorithmes utilisés dans la réalisation de notre code de simulation. Dans le prochain chapitre, nous aborderons en détail les résultats de l'étude, y compris la dépendance de la conductivité thermique du nanofluide avec la fraction

Chapitre II : État de l'art de la dynamique moléculaire

volumique de nanoparticule et la prédiction des causes possibles de la grande conductivité thermique du nanofluide en comparaison avec le fluide de base. Tout ceci sera fera par des expériences numériques basée sur la méthode classique de simulation par la DM à l'équilibre combinée avec la théorie de la réponse linéaire, puis sera complété par l'analyse certaines données produites par ces expériences.

Références

- [1] F. James, Monte Carlo theory and practice, Rep. Prog. Phys. 43 (1980) 1145.
- [2] A. Hassani, Thèse de Doctorat en physique des Matériaux. Université Hassan Ier-Settat, Maroc (2017).
- [3] K. Ohno, K. Esfarjani et Y. Kawazoe, Computational materials science : from ab initio to MonteCarlo methods. Comput. Mater. Sci., Springer, Berlin (1999).
- [4] B. J. Alder and T. E. Wainwright. J. Chem. Phys., 27(5) :1208, 1957
- [5] A. Rahman. Phys. Rev., 136 (2A) :A405–A411, 1964.
- [6] A. Rahman and F. H. Stillinger. Phys. Rev. A, 10(1) :368, 1974.
- [7] J. A. McCammon, B. R. Gelin, and M. Karplus. Nature, 267(5612) :585–590, 1977
- [8] L. Verlet, Phys. Rev., 1967, 159, 98–103.
- [9] L. Verlet, Phys. Rev., 1968, 165, 201–214.
- [10] J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett, D. J. Tildesley, Mol. Phys., 1979, 37, 1429–1454.
- [11] D. W. Wood, Computer Simulation of water and aqueous solutions. In Water : a comprehensive treatise (ed. F. Franks), Vol. 6, Plenum Press, New York, first ed., 1979.
- [12] G. D. Harp B. J. Berne, Linear- and Angular-Momentum Autocorrelation Functions in Diatomic Liquids J. Chem. Phys., 1968, 49, 1249–1254.
- [13] J. A. Barker R. O. Watts, Structure of water; A Monte Carlo calculation, Chem. Phys. Lett., 1969, 3, 144–145.
- [14] F. H. Stillinger, Water revisited Science, 1980, 209, 451–457.
- [15] M. Parrinello A. Rahman, Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study, Phys. Rev. Lett., 1980, 45, 1196–1199.
- [16] R. Gutierrez, T. Frauenheim, Stability of silicon carbide structures: from clusters to solid surfaces T. Kohler, G. Seifert, J. Mater. Chem., 1996, 6, 1657–1663.
- [17] P. Ballone, W. Andreoni, R. Car, M. Parrinello, Equilibrium Structures and Finite Temperature Properties of Silicon Microclusters from ab initio Molecular-Dynamics Calculations, Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 271–274.
- [18] G. Brancato, N. Rega, V. Barone, A quantum mechanical/molecular dynamics/mean field study of acrolein in aqueous solution: Analysis of H bonding and bulk TEMPEffects on spectroscopic properties, J. Chem. Phys., 2006, 125, 164515.
- [19] R. Vuilleumier D. Borgis, Transport and spectroscopy of the hydrated proton: a molecular dynamics study, J. Chem. Phys., 1999, 111, 4251–4266.

- [20] M. Pavone, G. Brancato, G. Morelli, V. Barone, Spectroscopic Properties in the Liquid Phase: Combining High-Level Ab Initio Calculations and Classical Molecular Dynamics, *ChemPhysChem*, 2006, 7, 148–156.
- [21] C. L. Briant J. J. Burton, Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters, *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 2045–2058.
- [22] J. D. Honeycutt H. C. Andersen, Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 4950–4963.
- [23] L. X. Dang T.-M. Chang, Molecular dynamics study of water clusters, liquid, and liquid–vapor interface of water with many-body potentials, *J. Chem. Phys.*, 1997, 106, 8149–8159.
- [24] A. Chandra, Effects of ion atmosphere on hydrogen-bond dynamics in aqueous electrolyte solutions, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85, 768–771.
- [25] F. Kirchoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos, F. S. Khan, Dynamical properties of Au from tight-binding molecular-dynamics simulations, *Phys. Rev. B*, 2001, 63, 195101.
- [26] G. Pranami M. H. Lamm, Estimating error in diffusion coefficients derived from molecular dynamics simulations, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, 11, 4586–4592.
- [27] C. Braga, A. Galindo, E. A. Müller, Nonequilibrium molecular dynamics simulation of diffusion at the liquid-liquid interface, *J. Chem. Phys.*, 2014, 141, 154101.
- [28] B. Hess, Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.*, 2002, 116, 209–217.
- [29] Y. Zhang, A. Otani, E. J. Maginn, Reliable viscosity calculation from equilibrium molecular dynamics simulations: a time decomposition method, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, 11, 3537–3546.
- [30] R. N. Salaway L. V. Zhigilei, R. N. Salaway L. V. Zhigilei, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2014, 70, 954–964, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2014, 70, 954–964.
- [31] S. G. Volz G. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals, *Chen, Phys. Rev. B*, 2000, 61, 2651–2656.
- [22] J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hutter, M. Sprik, M. Parrinello, The influence of temperature and density functional models in ab initio molecular dynamics simulation of liquid water, *J. Chem. Phys.*, 2005, 122, 014515.
- [33] G. Kresse J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals, *Phys. Rev. B*, 1993, 48, 13115–13118.

- [34] R. P. Joshi D. K. Ferry, Effect of multi-ion screening on the electronic transport in doped semiconductors: A molecular-dynamics analysis, *Phys. Rev. B*, 1991, 43, 9734–9739.
- [35] Z.-Y. Du, T.-T. Xu, B. Huang, Y.-J. Su, W. Xue, C.-T. He, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, Switchable guest molecular dynamics in a perovskite-like coordination polymer toward sensitive thermoresponsive dielectric materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 914–918.
- [36] D. B. Graves P. Brault, Molecular dynamics for low temperature plasma–surface interaction studies, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 2009, 42, 194011.
- [37] J. C. Chen A. S. Kim, Brownian Dynamics, Molecular Dynamics, and Monte Carlo modeling of colloidal systems, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004, 112, 159–173.
- [38] S. J. V. Frankland, V. M. Harik, G. M. Odegard, D. W. Brenner, T. S. Gates, *Compos. Sci. Technol.*, 2003, 63, 1655–1666.
- [39] C. W. Gear. The numerical integration of ordinary differential equations of various orders. Report ANL 7126, Argonne National Laboratory. (Pages 49 et 50.)
- [40] J. C. Butcher, *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, New York : John Wiley & Sons, second ed., 2003.
- [41] C. Runge, Ueber die numerische Auflösung von Differentialgleichungen, *Math. Ann.*, 1895, 46, 167–178.
- [42] W. Kutta, Beitrag zur näherungsweise Integration totaler Differentialgleichungen *Z. Math. Phys.*, 1901, 46, 435–453.
- [43] E. Hairer, C. Lubich, W. G., *Geometric Numerical Integration. Structure-Preserving Algorithms for Ordinary Differential Equations*, Springer, second ed., 2004.
- [44] F. Y. Fraige P. A. Langston, Integration schemes and damping algorithms in distinct element models, *Adv. Powder Technol.*, 2004, 15, 227–245.
- [45] L. Verlet, Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.*, 1967, 159, 98–103.
- [46] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 637–649.
- [47] M. Baaden, *Dynamique Moléculaire in silico : Fondements théoriques et liste détaillée de références bibliographiques*. Institut de biologie physico-chimique, Paris (2003).
- [48] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 3684–3690.

- [49] S. Nosee, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 511.
- [50] W. G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys.Rev. A*, 31 (1985) 1695-1697
- [51] S. Rachel, Simulations par dynamique moléculaire de la solvation et du comportement interfacial d'espèces hydrophobes. Application à l'hypothèse TATB et à l'extraction liquide/liquide de cations par le CO₂ supercritique. Thèse de doctorat. Université de strasbourg (2001).
- [52] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case, U. C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, P. Weiner, A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 765-784.
- [53] M. Dijkstra, R. van Roij, et R. Evans, Phase Behavior and Structure of Binary HardSphere Mixtures, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2268.
- [54] J. E. Lennard-Jones, On the determination of molecular fields.—II. From the equation of state of a gas. *Proc. Roy. Soc. London A.* 106 (1924) 463.
- [55] P.M. Morse, Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels, *Phys. Rev.* 34 (1929) 57.
- [56] P. Brault, Dynamique moléculaire classique. Ecole thématique. Université d'Orléans (2002).
- [57] B. M. Axilrod et E. Teller, Interaction of the van der Waals Type between Three Atom, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 299
- [58] F. Stillinger et T. A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 5262.
- [59] M.W. Finnis et J.E. Sinclair, A simple empirical N-body potential for transition metals. *Philos. Mag. A* 50 (1984) 45.
- [60] A. P. Sutton et J. Chen, Long-range Finnis-Sinclair potentials, *Philos. Mag. Lett.* 61 (1990) 139.
- [61] F. Cleri et V. Rosato, Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 22.
- [62] M. S. Daw, M. I. Baskes, Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1285.
- [63] M. S. Daw, M. I. Baskes, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals *Phys. Rev. B* 29 (1984) 6443.

- [64] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7983.
- [65] M. S. Daw, S. M. Foiles, M. I. Baskes, The embedded-atom method: a review of theory and applications, *Mat. Sci. Reports* 9 (1993) 251.
- [66] A. Hasnaoui, O. Politano, J. M. Salazar, and G. Aral, Nanoscale oxide growth on Al single crystals at low temperatures: Variable charge molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B.* 73(2006) 035427.
- [67] P.L. Williams, Y. Mishin and J.C. Hamilton, An embedded-atom potential for the Cu–Ag system Modelling, *Simul. Mater. Sci. Eng.* 14 (2006) 817.
- [68] F. Ercolessi and J.B. Adams, Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method *Europhys. Lett.* 26 (1994) p.583.
- [69] Y. Mishin, D. Farkas, M.J. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos, Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 59 (1999) p.3393.
- [70] Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, A.F. Voter and J.D. Kress, Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 224106.
- [71] Y. Mishin, M.J. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos, Embedded-atom potential for B 2–NiAl, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 224114.
- [72] R.R. Zope and Y. Mishin, *Phys. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system, Rev. B* 68 (2003) 024102.
- [73] A. Strachan, T. Cagin, O. G. Iseren, S. Mukherjee, R.E. Cohen and W.A. Goddard, First principles force field for metallic tantalum, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng* 12 (2004) p.S445.
- [74] Y. Mishin, M.J. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos, Phase stability in the Fe–Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations, *Acta Mater.* 53 (2005) 4029.
- [75] Y. Mishin and A.Y. Lozovoi, Angular-dependent interatomic potential for tantalum, *Acta Mater.* 54 (2006) 5013.
- [76] H. Chamati, N. Papanicolaou, Y. Mishin and D.A. Papaconstantopoulos, Embedded-atom potential for Fe and its application to self-diffusion on Fe (100), *Surf. Sci.* 600 (2006) 1793.

- [77] I.J. Robertson, V. Heine and M.C. Payne, Cohesion in aluminum systems: A first-principles assessment of "glue"schemes, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) p.1944.
- [78] S.L. Frederiksen, K.W. Jacobsen, K.S. Brown and J.P. Sethna, Bayesian ensemble approach to error estimation of interatomic potentials, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) p.165501.
- [79] J. Behler and M. Parrinello, Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 146401.
- [80] E. Sanville, A. Bholoa, R. Smith and S.D. Kenny, Silicon potentials investigated using density functional theory fitted neural networks *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 285219.
- [81] J. Hunger, S. Beyreuther, G. Huttner, K. Allinger, U. Radlof and L. Zsoinal, How to Derive Force Field Parameters by Genetic Algorithms: Modelling tripod-Mo (CO) 3 Compounds as an Example, *Euro. J. Inorganic Chem.* 6 (1998) 693.
- [82] J. M. C. Marques, F. V. Prudente, F. B. Pereira, M. M. Almeida, A. M. Maniero and C. E. Fellows, A new genetic algorithm to be used in the direct fit of potential energy curves to ab initio and spectroscopic data, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 41 (2008) 085103.
- [83] J.M.Delays and D.Ghaleb, *J. Non-Cryst. Solids* 195 (1996), 239.0
- [84] T.F. Soules, *J. Chem. Phys.* 71 (1979), 4570.0
- [85] A.C. Wright, A.G. Clare, A. Bachra, R.N. Sinclair, A.C.Hannon and B. Vessal, *Trans.Am. Cryst. Assoc.* 27 (1991), 239.
- [86] W. Smith, G.N. Greaves and M.J. Gillan, *J. Chem. Phys.* 103(8) (1995), 3091.
- [87] <http://lammmps.sandia.gov>.

Chapitre III : Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

III.1. Introduction

III.2. Détails de la simulation numérique

III.2.1. Préparation de la configuration initiale

III.2.2. Potentiel interatomique

III.2.3. Protocole de simulation

III.2.4. Calcul des propriétés physiques

III.2.4.1. Conductivité thermique dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire

III.2.4.2. Déplacement Quadratique Moyen et le coefficient de diffusion

III.2.4.3. Fonction de distribution radiale

III.2.4.4. Distribution de densité des constituants du système physique

III.3. Résultats de la dynamique moléculaire

III.3.1. Validation du modèle de simulation

III.3.2. Conductivité thermique normalisée du nanofluide (Ar-Au)

III.3.3. Mécanismes possibles d'amélioration de la conductivité thermique

III.3.3.1. Formation de la couche liquide à l'interface solide-liquide

III.3.3.2. Amplitude de mouvement des constituants d'un nanofluide (Ar-Au)

III.4. Discussion

A. Microstructure de la couche liquide à l'interface liquide-solide

B. Amplitude de mouvement des atomes liquides

III.5. Conclusion

Références

III.1. Introduction

L'obtention de nanofluide aux propriétés thermiques extraordinaires constitue non seulement un grand défi scientifique, mais c'est également un bon choix stratégique industriel qui va aider à améliorer d'une façon plus significative la performance de nombreux dispositifs de transfert thermique. Pour atteindre cet objectif, il est évidemment indispensable de parvenir d'abord à une bonne compréhension des mécanismes gouvernant l'accroissement du transfert de chaleur par conduction au sein du nanofluide, qui s'accompagne de l'augmentation de la conductivité thermique.

Il est maintenant admis que la caractéristique microscopique des nanofluides est généralement la raison de toutes leurs propriétés de transport macroscopiques observées. Ce thème de recherche a fait l'objet d'un grand nombre de travaux expérimentalement, cependant de nombreuses questions soulevées restent sans réponse. Également, les chercheurs scientifiques ont proposé de nombreux modèles macroscopiques pour contribuer à ce domaine de recherche [2,3], cependant il n'existe aucun modèle universel prédisant de façon quantitative les résultats expérimentaux. De plus, chacun de ces modèles est basé sur un ou plusieurs mécanismes de conduction thermique au sein des nanofluides, on cite par exemple, la collision entre les molécules du fluide de base, la diffusion thermique des nanoparticules dans un fluide, la collision entre les nanoparticules due au mouvement Brownien, l'interaction thermique entre nanoparticules et les molécules de fluide de base, la formation d'une couche liquide ordonnée à l'interface solide-liquide ou agrégation de nanoparticules, etc. Tous ces mécanismes ont été déjà proposés comme étant des causes ou des facteurs contributifs de l'augmentation de la conductivité thermique des nanofluides. En fait, malgré le fait que tous ces mécanismes impliquent une interaction à l'échelle nanométrique, aucun moyen de mesures effectuées en laboratoire ne permet de révéler la présence d'aucun d'entre eux. Pour résoudre ce problème, l'expérience numérique est un outil très utile mis entre les mains des scientifiques afin de palier aux lacunes dans ce domaine.

Actuellement, il existe différentes méthodes numériques classiques de calcul macroscopique telles que la dynamique des fluides numérique (*Computational Fluid Dynamics*) [4-7] et la méthode des éléments finis (*Finite Element Method*) [8-10] ont été élaborées pour prédire la valeur de la conductivité thermique des nanofluides, elles nécessitent un certain nombre de simplifications et d'hypothèses afin de trouver des équations simples. De plus ces méthodes sont incapables de prendre en compte les détails à l'échelle atomique, en particulier, les

Chapitre III :Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

interactions entre les constituants des nanofluides. Pour ces raisons, les méthodes numériques classiques donnent des résultats non comparables à ceux expérimentaux.

Ce chapitre aura pour but de présenter une étude la plus complète possible non seulement pour déterminer la conductivité thermique d'un nanofluide [11], mais aussi pour mettre en évidence les mécanismes engendrant son amélioration en comparaison avec un fluide de base [12]. Ceci sera effectué par des expériences numériques fondée sur la combinaison de la théorie de la réponse linéaire et la technique de la DM via le formalisme de **Green-Kubo** puis sera complété par l'analyse de certaines données produites par ces expériences telles que, le Déplacement Quadratique Moyen (**DQM**) et la Fonction de Distribution de Paires (**FDR**) ainsi que la distribution de la densité d'atomes en phase liquide. Concernant le nanofluide utilisé dans notre étude, nous avons opté pour un mélange binaire composé de l'argon liquide (Ar) en tant que fluide de base dans lequel une seule nanoparticule d'or sphérique (Au) est immergée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la précision des résultats issus des simulations par la méthode de la DM dépendent principalement de la qualité des interactions interatomiques. Nous choisirons, à ce titre, le potentiel hybride qui incorpore le potentiel interatomique de type «**Embedded Atom Method**» (**EAM**) [13] et celui de **Lennard-Jones (LJ)** [14]. À la lumière de la description à l'échelle microscopique, la conductivité thermique utilisant le formalisme de **Green-Kubo** [15] soit pour un nanofluide (Ar-Au) ou pour un fluide de base est calculé à partir des fluctuations instantanées autour de l'équilibre dans le cadre de l'approche de la théorie de la réponse linéaire.

Compte-tenu des informations nécessaires à l'évaluation de la fiabilité des simulations, nous étudierons premièrement les caractéristiques de transport et de la structure d'argon liquide ainsi que nous comparerons les résultats obtenus avec ceux relevés dans la littérature. Ensuite, la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au) et sa dépendance en fonction de la fraction volumique de nanoparticule ϕ seront examinées en détails. Enfin diverses méthodes d'analyse structurale ainsi que dynamique sont rapportées afin d'essayer de prédire les causes possibles conduisant à l'amplification de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au).

III.2.Détails de la simulation numérique

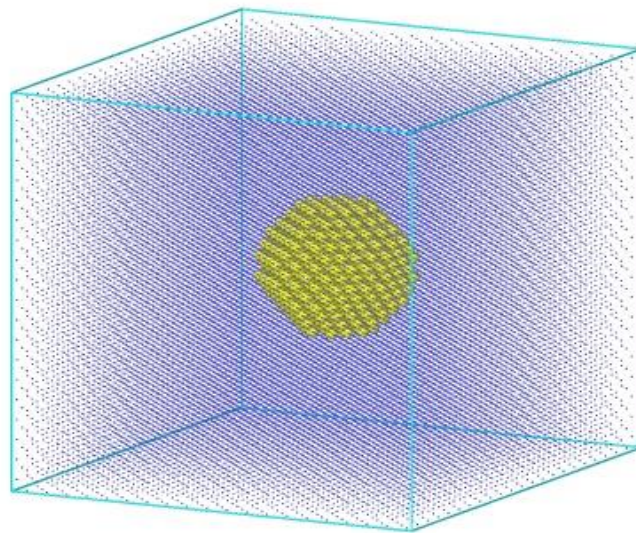
Les détails des différentes expériences de calcul numérique menées dans cette étude sont présentés dans cette section.

III.2.1. Préparation de la configuration initiale

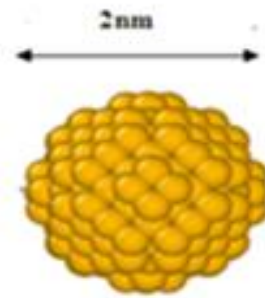
Le nanofluide typique est confiné dans une boîte 3D contenant une seule nanoparticule d'or sphérique immergée dans de l'argon liquide (voir la [figure. III.1.a](#)). Toutes les visualisations sont effectuées en utilisant le logiciel de visualisation (**OVITO: *Open Visualization Tool***) [16]. Afin de reproduire l'infini du système, on utilise les conditions aux limites périodiques dans les trois directions X, Y et Z.

Il est intéressant de signaler que même si l'argon liquide ne soit pas un véritable fluide de base pour les nanofluides, il a été choisi pour les critères suivants [17,18]:

- ✓ les simulations par la DM effectuées sur l'argon liquide prennent moins de temps comparées aux autres fluides de base complexes tels que l'huile, l'éthylène glycol (EG), l'eau, etc.
- ✓ L'interaction interatomique de l'argon liquide est souvent décrite par le potentiel de **LJ**, ce qui permet d'estimer leurs caractéristiques intrinsèques comparables aux données expérimentales.



(a)



(b)

Figure III. 1 : (a) Configuration initiale d'un nanofluide (Ar-Au). (b) la structure de la nanoparticule d'or

Pour effectuer une série d'expériences numériques, on fixe la taille de la nanoparticule d'or ayant un diamètre de 2 nm contenant 380 atomes (voir la figure. III.1.b) immergée dans le liquide d'argon, tandis que la taille de la boîte de simulation est variée (c'est à dire, le nombre totale d'atomes dans le domaine de calcul est aussi varié) pour obtenir une fraction volumique de nanoparticule (ϕ) en pourcentage (volume de nanoparticules / volume total de la solution \times 100) variant de 0,5 à 3%.

III.2.2. Potentiel interatomique

Comme le nanofluide (Ar-Au) se compose de deux types d'atomes Ar et Au, il y aura trois interactions interatomiques, à savoir (Ar-Ar), (Ar-Au) et (Au-Au). Les interactions Ar-Ar et Ar-Au sont modélisée par le potentiel de type **LJ** à l'aide des règles de mélange de **Lorentz-Berthelot** [19] (voir les Equations. II.28 et II.29). Les paramètres des potentiels (Ar-Ar) et (Ar-Au) sont énumérés dans le Tableau. III.1. Pour modéliser l'interaction Au-Au, nous avons choisi un potentiel de type **EAM** paramétré par **G. Grochola et al.** [20]. Toutes les simulations sont effectuées en utilisant le code de **LAMMPS**[21].

Interaction (i,j)	$\sigma_{ij}(\text{Å})$	$\epsilon_{ij}(\text{eV})$	Référence
Ar-Ar	3.405	0.4096	[22]
Au- Au	2.646	0.4129	[23]
Ar-Au	3.025	0.4112	

Tableau III. 1 : Paramètres de **LJ**(σ_{ij} , ϵ_{ij}) pour les interactions (Ar-Ar) et (Ar-Au) .

III.2.3. Protocole de simulation

La stratégie de simulation est effectuée comme suit, l'ensemble canonique a été utilisé à une température fixe avec la distribution initiale des vitesses d'atomes tirée de la distribution de **Maxwell-Boltzmann**. Afin de maintenir la température constante, nous avons utilisé le thermostat de rééchelonnement de vitesse (*velocity rescaling thermostat*) incorporé dans le code **LAMMPS** par défaut [24]. Pour évoluer les positions des atomes, l'algorithme d'intégration avec un schéma de **Velocity-Verlet** [25] a été employé avec un pas de temps $\Delta t = 0.2 \text{ fs}$. Le rayon de coupure (r_{cut}) dans nos simulations est $2.5\sigma_{Ar-Ar}$. La durée totale de simulation de chaque configuration est égale à 2000 ps distribué comme suit: 200 ps est effectuée afin d'atteindre l'état d'équilibre, et 1800 ps pour déterminer les propriétés souhaitées.

III.2.4. Calcul des propriétés physiques

Dans les sous-sections précédentes, nous avons exposé toutes les étapes pour réaliser des simulations de DM. En ce qui concerne cette sous-section, les propriétés physiques utilisées dans notre étude sont calculées à partir des données produites par notre simulation.

III.2.4.1. Conductivité thermique dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire

La conductivité thermique d'un système physique représente son comportement lorsque le transfert thermique se fait par le mode de conduction. Ce mode résulte des contacts directs (chocs) entre les constituants du système à l'échelle microscopique. Dans cette dernière, la base de calcul de la conductivité thermique en utilisant les simulations par la méthode de DM à l'équilibre thermodynamique est la théorie de la réponse linéaire (**Green** 1954, **Kubo** 1957, **Mori** 1958, **Kadanoff** et **Martin** 1963) [26-29]. Cette théorie est basée sur l'idée que les forces imposées au système physique qui entraînent sa dérive sont nulles en moyenne au cours du temps. Ceci permet de garantir que le système se trouve dans le régime de la réponse linéaire. Il est alors possible dans ce cas d'employer le théorème de fluctuation-dissipation [27] pour obtenir la formule de **Green-Kubo** [26,30], qui relie la conductivité thermique aux fluctuations d'énergie contenues dans la fonction de l'auto-corrélation du flux de chaleur (*heat current auto correlation function en (HCACF)*) $\langle J(t)J(0) \rangle$ qui s'écrit comme la suit [31,32].

$$\kappa = \frac{1}{VK_B T^2} \int_0^\infty \langle J(\mathbf{t})J(\mathbf{0}) \rangle dt \quad (\text{III.1})$$

où V est le volume confiné, T sa température. K_B est la constante de **Boltzmann**.

Dans cette expression (Equation. III.1), le terme du flux de chaleur microscopique est défini par J , qui est calculé en prenant en compte les contributions de toutes les particules du système. Il est donnée par [33]

$$J = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \bar{E}_i \quad (\text{III.2})$$

où \bar{E}_i définit le surplus d'énergie (excess energy) est donné par l'expression suivante.

$$\bar{E}_i = E_i - \langle E_i \rangle \quad (\text{III.3})$$

Pour un système binaire, contenant deux types d'atomes, le vecteur de flux de chaleur est donné par l'expression suivante [34]

$$J = \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{1}{2} m_\alpha v_{ja}^2 v_{ja} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta=1}^2 \sum_{j=1}^{N_\alpha} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{N_\beta} \left[u(r_{jak\beta}) I - r_{jak\beta} \cdot \frac{\partial u(r_{jak\beta})}{\partial r_{jak\beta}} \right] v_{ja} - \sum_{\alpha=1}^2 h_\alpha \sum_{j=1}^{N_\alpha} v_{ja} \quad (\text{III.4})$$

où les indices \mathbf{a} et \mathbf{b} désignent les espèces de particules, $N_\mathbf{a}$ et $N_\mathbf{b}$ sont les nombres de particules d'espèces \mathbf{a} et \mathbf{b} ; $m_\mathbf{a}$ est la masse de la particule \mathbf{ja} ; v_{ja} désigne la vitesse d'une particule j de type \mathbf{a} ; I est l'unité de tenseur; $h_\mathbf{a}$ représente l'enthalpie moyenne de la particule \mathbf{a} [35,36].

Étant donné les simulations ont été effectuées pour des étapes discrètes de MD de longueur Δt , y compris la moyenne temporelle, l'expression utilisée pour calculer la conductivité thermique (Equation. III.1), est donnée par [32,34,36]:

$$\kappa(\mathbf{t}_M) = \frac{1}{3VK_B T^2} \sum_{\mathbf{m}=1}^M \frac{1}{N-M} \sum_{\mathbf{n}=1}^{N-M} J(\mathbf{m} + \mathbf{n})(\mathbf{t}) J(\mathbf{n}) \quad (\text{III.5})$$

où M est le nombre d'étapes de temps au cours duquel la moyenne temporelle est calculée, et N est le nombre total d'incrément de temps dans la simulation de la DM après l'équilibre et $J(\mathbf{m} + \mathbf{n})$ est le flux de chaleur à l'étape $\mathbf{m} + \mathbf{n}$ de temps de la simulation.

III.2.4.2. Déplacement Quadratique Moyen et le coefficient de diffusion

Grâce à la simulation de DM, on peut facilement suivre le déplacement ou le mouvement des petites entités qui composent un système physique (atomes, molécules colloïdes, gouttelettes, etc.) [37]. Pour avoir une idée sur les amplitudes de ce mouvement ainsi qu'une estimation du nombre de collisions subies par les composants dans le système, le Déplacement Quadratique Moyen (DQM) est l'une des quantités dynamiques les plus couramment utilisées [38]. La détermination de la DQM se fait à partir de la surveillance du déplacement d'un atome en fonction du temps en calculant la moyenne de tous les atomes dans un système et de tous les choix d'origine temporelle t_0 , elle est alors calculée comme suit [39]:

$$DQM(t) = \langle (r_i(t + t_0) - r_i(t_0))^2 \rangle \quad (III.6)$$

Dans le cas d'un liquide ou gaz, la pente de la courbe du DQM en fonction du temps donne une mesure quantitative du coefficient de diffusion (D) en utilisant la relation d'Einstein:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{DQM(t)}{6t} \quad (III.7)$$

En toute rigueur, le coefficient de diffusion basé sur le DQM converge pour les temps longs ($t \rightarrow \infty$). Améliorer la statistique notamment en augmentant le nombre de trajectoires doit permettre de converger plus rapidement. Pour outrepasser ce problème de convergence et réduire l'erreur statistique, le coefficient de diffusion est donc moyenné sur l'ensemble des trajectoires et des molécules présentes dans les simulations.

III.2.4.3. Fonction de distribution radiale

Les fonctions de distribution sont définies en physique statistique à partir de la densité de probabilité dans l'espace des phases. En particulier, la fonction de paires (encore appelée fonction de distribution radiale (FDR)) est l'une des fonctions de distribution les plus importantes qui permet de donner une information sur la structure locale de la matière via la mesure de la corrélation statistique existant entre les positions des particules.

La fonction de distribution radiale est obtenue comme un histogramme normalisé qui représente la probabilité de trouver des atomes autour d'un atome de référence (voir la [figure III.2](#)). Elle s'écrit [41-43] :

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{n(r)}{4\pi r^2 dr} \right\rangle \quad (\text{III.8})$$

où $n(r)$ est le nombre de particules trouvées dans la coquille ente les distances r et $dr + r$ et N est le nombre de particules.

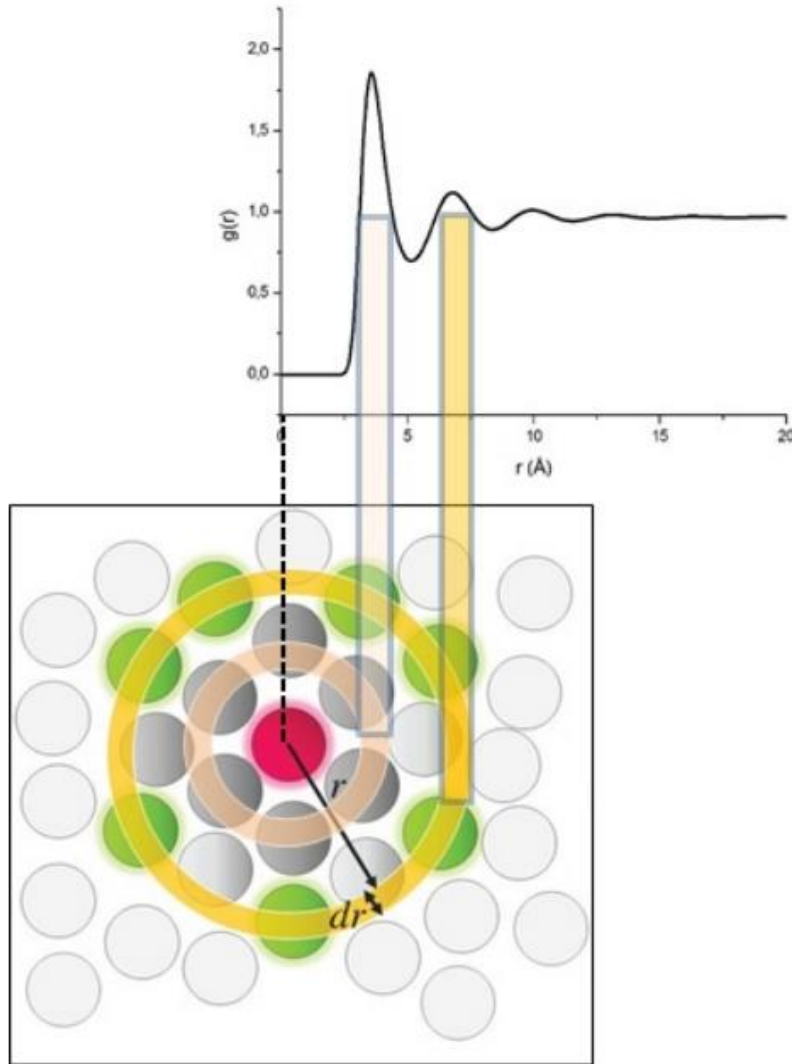


Figure III. 2: Illustration du comportement typique de la fonction de distribution radiale [40].

Lorsque plusieurs espèces chimiques sont en présence dans un système, il faut définir une fonction de distribution radiale partielle (**FDRP**) impliquant la corrélation entre les atomes de deux espèces chimiques α et β . Cette fonction nous montre la manière dont les particules sont distribuées les unes par rapport aux autres dans le système considéré. La FDRP pour l'atome α et l'atome β est calculée par [44]:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N_{\alpha}N_{\beta}} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \frac{n_{i\beta}(r)}{4\pi r^2 dr} \right\rangle \quad (\text{III.9})$$

Chapitre III :Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

avec $n_{i\beta}(r)$ représentant le nombre des atomes de type β trouvées dans une couche d'épaisseur dr à la distance r d'un atome de type α , N_α et N_β sont respectivement le nombre totale des atomes de type α et β dans le système polyatomique.

III.2.4.4. Distribution de densité des constituants du système physique

Dans la dynamique moléculaire, un système physique étudié est confiné dans une boîte de simulation avec la dimension finie et fixe, ce qui permet de la diviser en plusieurs régions locales répartis de manière uniforme. Ces régions peuvent être de différents types (1D, 2D et 3D) dans lesquels le nombre de particules peuvent varier au cours d'une simulation en fonction de la taille de la boîte de simulation.

En moyennant l'utilisation des positions enregistrées des constituants du système physique au cours de la simulation numérique, les nombres de constituants au sein de chaque région locale dans un domaine de calcul sont comptés pour obtenir leurs densités par la formule suivante [45].

$$\rho = \frac{\Delta n}{\Delta V} \quad (\text{III.10})$$

Ici, Δn est le nombre d'atomes dans un volume spécifié ΔV .

III.3. Résultats de la simulation

III.3.1. Validation du modèle de simulation

Avant de présenter les résultats pour le nanofluide (Ar-Au), il est nécessaire de valider la présente méthode numérique à travers de la comparaison de nos résultats concernant l'argon liquide avec ceux expérimentaux publiés dans la littérature.

	Nos simulations par la DM	Résultats expérimentaux	Ecart
Conductivité thermique (W/mK)	0,127	0,132	3.78%
Coefficient de diffusion ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	0.201	0.1942	3.5%

Tableau III. 2 : Valeurs de la conductivité thermique et le coefficient de diffusion de l'argon liquide à 86K.

Chapitre III :Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

Dans un premier temps, la simulation par la DM à l'équilibre via le formalisme **Green-Kubo** (l'équation. III.5) a été utilisée dans le but de calculer la valeur de la conductivité thermique de l'argon liquide en tant que fluide de base (4853 atomes d'argon). Le choix de cette quantité d'atomes a été fait sur la base de l'étude de **Sarkaret al.** [38] qui ont investigué l'influence du nombre d'atomes sur le résultat de la simulation. Ils ont indiqué que les résultats étaient en bon accord avec ceux obtenus de manière expérimentale pour l'argon liquide pur lorsque le nombre d'atomes est supérieur à 500.

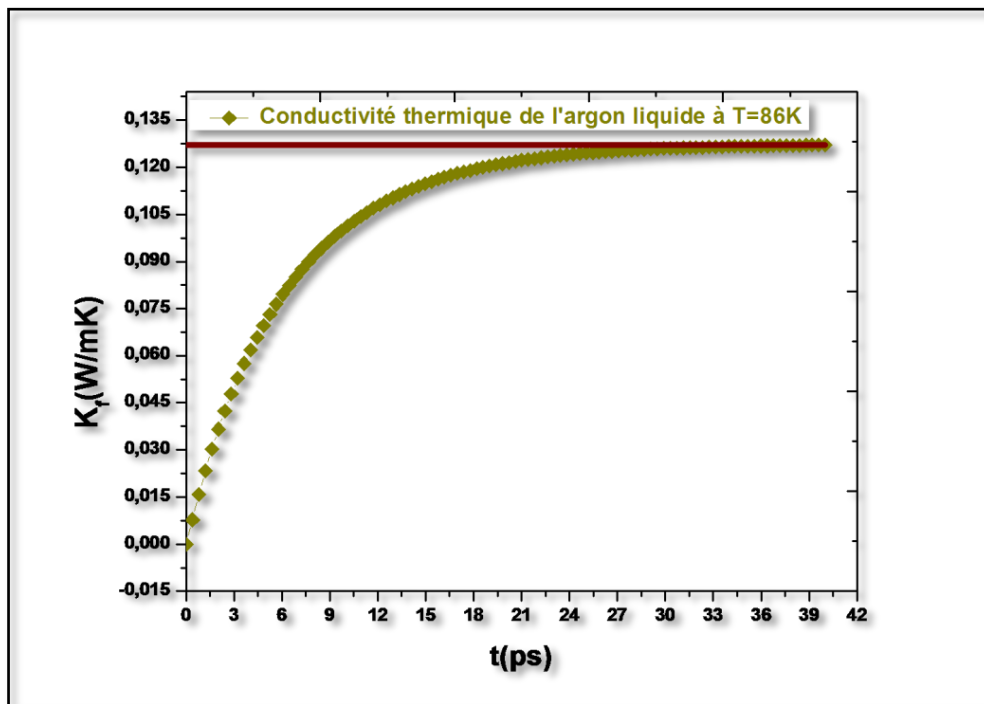


Figure III. 3: Variation dans le temps de la conductivité thermique de l'argon liquide à 86 K de notre programme.

À la température 86K, la variation temporelle de la conductivité thermique du fluide de base croît jusqu'à atteindre une valeur stationnaire dont le résultat est égal à 0,127 W/mK. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu expérimentalement (voir le [Tableau.III.2](#)) qui a déjà été rapporté par **Kang et al.** [46] où l'écart entre les deux résultats est d'environ 3.78% qui reste dans la plage des valeurs acceptables.

De plus, dans le but d'examiner l'information structurale de l'argon liquide (4853 atomes d'argon), nous avons présenté sur la [figure. III.4](#), la FDR totale ($g_{Ar-Ar}(r)$) pour l'interaction Ar-Ar en fonction de la distance r entre particules qui caractérisent la distribution des atomes au sein du fluide de base pour la température donnée (85K).

Chapitre III :Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

Nous constatons que le profile de $g_{Ar-Ar}(r)$ est caractérisée par:

- ✓ Elle est d'abord nulle à très courte distance où les forces répulsives empêchent le chevauchement des atomes.
- ✓ Quand r est proche de σ_{Ar-Ar} , cette fonction croît rapidement jusqu'au maximum correspondant au premier pic qui est plus net. Ce pic caractérise la première sphère de coordination du liquide.
- ✓ Lorsqu'on augmente au fur et à mesure r , $g_{Ar-Ar}(r)$ oscille autour de 1 où le pic secondaire apparaît. Ceci permet de dire que la structure des atomes au sein du fluide de base ne maintient pas une structure constante et perd toute sa structure à longue portée, où les atomes deviennent indépendants les uns des autres et la distribution revient à la densité apparente ($g_{Ar-Ar}(r) = 1$).

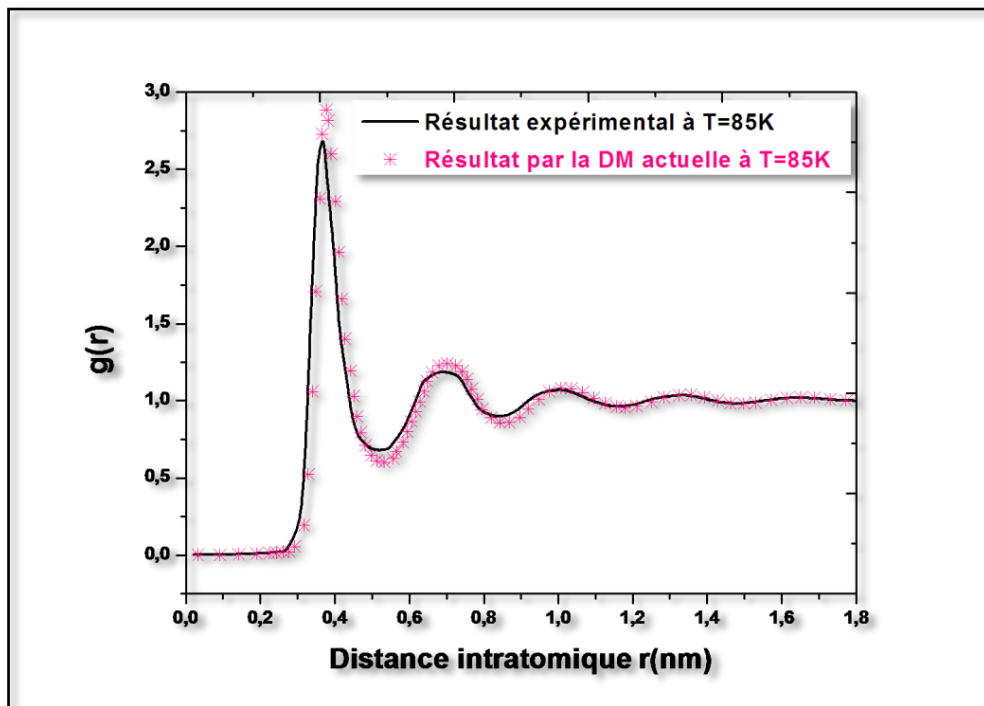


Figure III. 4: FDR pour l'argon liquide à T=85K.

En outre, la propriété structurale de l'argon liquide via la FDR totale a également été comparée aux données expérimentales rapportées par **Yarnell, Katz et al.** [47] comme le montre la [figure III.4](#). Cette comparaison montre un bon accord; tous les pics et vallées obtenus par notre simulation presque se chevauchent avec ceux et celles obtenus expérimentalement. Ceci met en évidence la qualité du potentiel employé (le potentiel **LJ**) et son aptitude à rendre compte de l'arrangement des atomes dans l'argon liquide.

Chapitre III : Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

Une autre approche efficace en matière de validation de notre méthode de simulation est l'utilisation de DQM en fonction du temps (voir l'équation III.7) en fixant la température à 86K, qui nous permet de caractériser la manière dont l'argon liquide va se comporter, notamment lors de son déplacement. Comme nous pouvons le voir sur la figure III.5, DQM augmente linéairement avec le temps, ce qui caractérise le phénomène de diffusion [39].

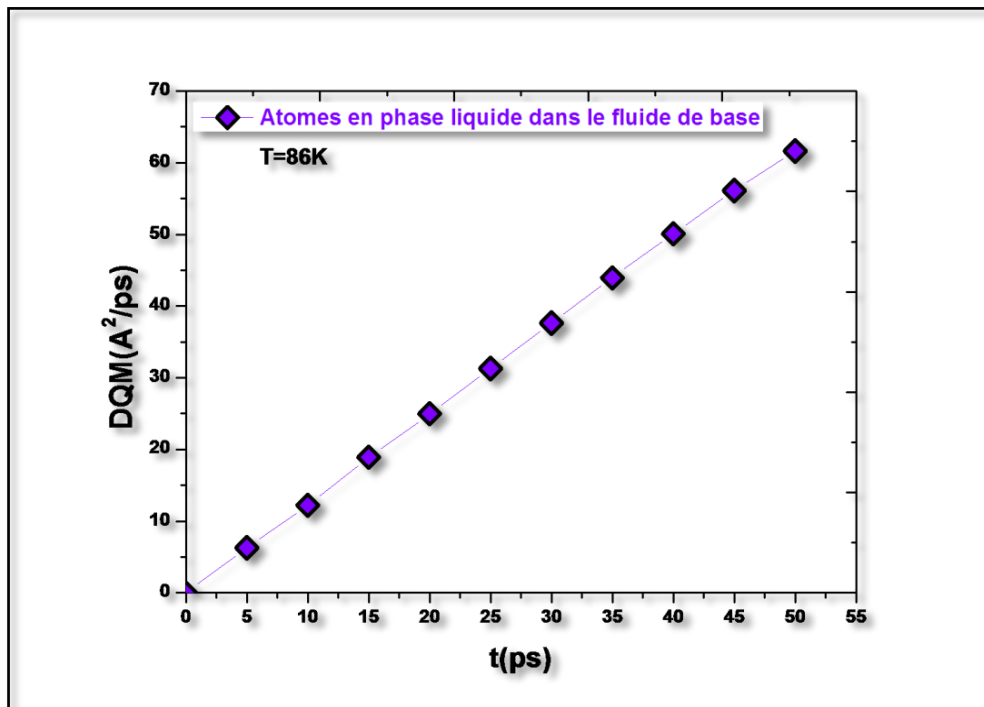


Figure III. 5 : DQM en fonction du temps est représenté pour l'argon liquide pour la température donnée (86K).

Ensuite, nous avons reporté la valeur du coefficient de diffusion de l'argon liquide (D_f) en utilisant la relation d'Einstein (l'équation III.8) et nous l'avons comparé aux résultats publiés dans la littérature. La valeur du coefficient de diffusion que nous avons obtenu ($0.201 \text{ \AA}^2/\text{ps}$) est en bon accord avec celle calculée par S. L. Lee [48] et mesurée expérimentalement par J. Naghizadeh [49] avec une erreur de 3.5% (voir le Tableau.III.2).

III.3.2. Conductivité thermique normalisée du nanofluide (Ar-Au)

Pour évaluer la performance thermique du nanofluide (Ar-Au), la conductivité thermique normalisée (CTN) donnée par le rapport entre la conductivité thermique du nanofluide et la conductivité thermique du fluide de base est calculée pour six valeurs de ϕ (0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5% et 3%) à température 86k.

Chapitre III : Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

Auteurs	Modèles théoriques de $\frac{k_{nf}}{k_f}$	
Maxwell	$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_s + 2k_f + 2(k_s - k_f)\phi}{k_s + 2k_f - (k_s - k_f)\phi}$	(III.11)
Hamilton-Crosser	$\frac{k_{nf}}{k_f} = 1 + \frac{n(k_s - k_f)\phi}{k_s + (1 - n)k_f - (k_s - k_f)\phi}$	(III.12)

Tableau III. 3 : Modèles théoriques de la conductivité thermique normalisée (CTN) utilisés pour la comparaison des résultats de simulation par la DM.

Ensuite, nous avons effectué une comparaison entre les valeurs de la CTN du nanofluide et celles obtenue avec deux modèles statiques basés sur la théorie du milieu effectif, le modèle de Maxwell (1881) [50] et le modèle Hamilton-Crosser (1962) [51] (voir le Tableau.III.3).

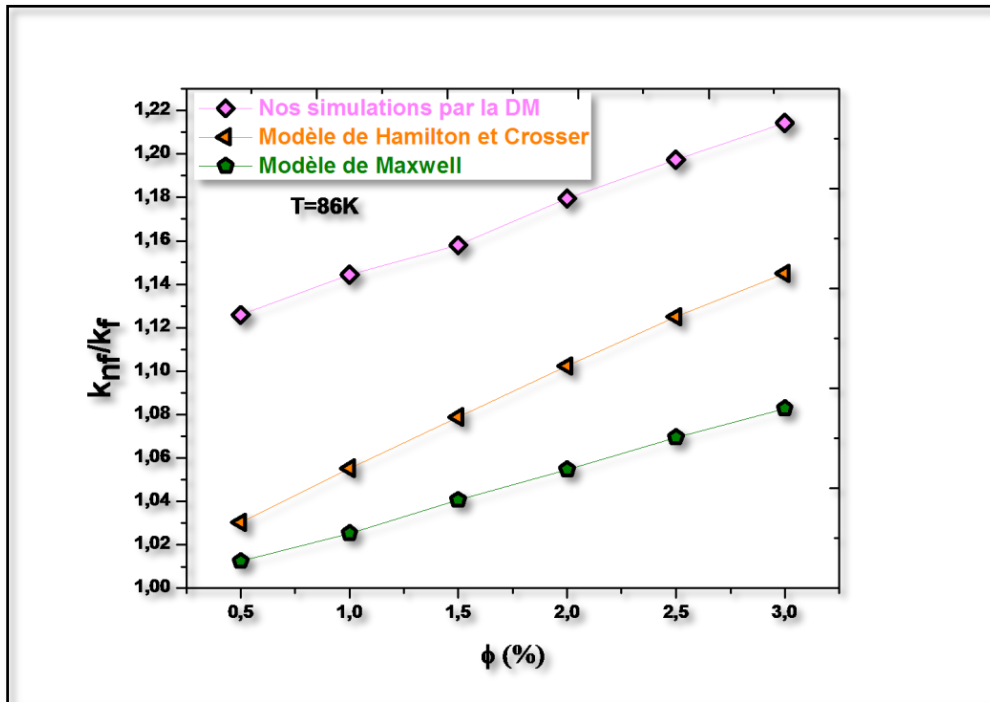


Figure III. 6 : Conductivité thermique normalisée ($\frac{k_{nf}}{k_f}$) du nanofluide (Ar-Au) en fonction de ϕ variant de 1 à 3 %, à $T=86K$. Les résultats sont comparés à ceux prédits par le modèle de Hamilton-Crosser et Maxwell.

Sur la figure III.6, nous avons représentée la variation de la CTN du nanofluide (Ar-Au), en fonction de ϕ variant de 1 à 3%. Nous pouvons voir clairement que dans toute la gamme de ϕ que nous avons explorée, la CTN calculée numériquement augmente de façon monotone quand ϕ croît. Également, l'analyse des résultats représentés dans cette figure, montre que le taux d'amélioration de la conductivité thermique $((k_{nf} - k_f)/k_f)$ du nanofluide (Au-Ar)

Chapitre III :Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

atteint 12.58%, 14.44%, 15.78%, 17.94%, 19.74% et 21.43%, respectivement pour ϕ 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5% et 3% (voir la figure III.7).

Il est bien noté que, notre résultat numérique concernant le comportement qualitatif de la CTN du nanofluide (Ar-Au) en fonction de ϕ a d'ores et déjà été obtenu expérimentalement grâce à diverses techniques de mesure [52,53]. Par ailleurs, nous pouvons voir dans la figure III.6 que les valeurs calculées de la CTN du nanofluide (Ar-Au) dépassent de loin celles prédite par les modèles traditionnels tel que **Hamilton-Crosser** et **Maxwell**.

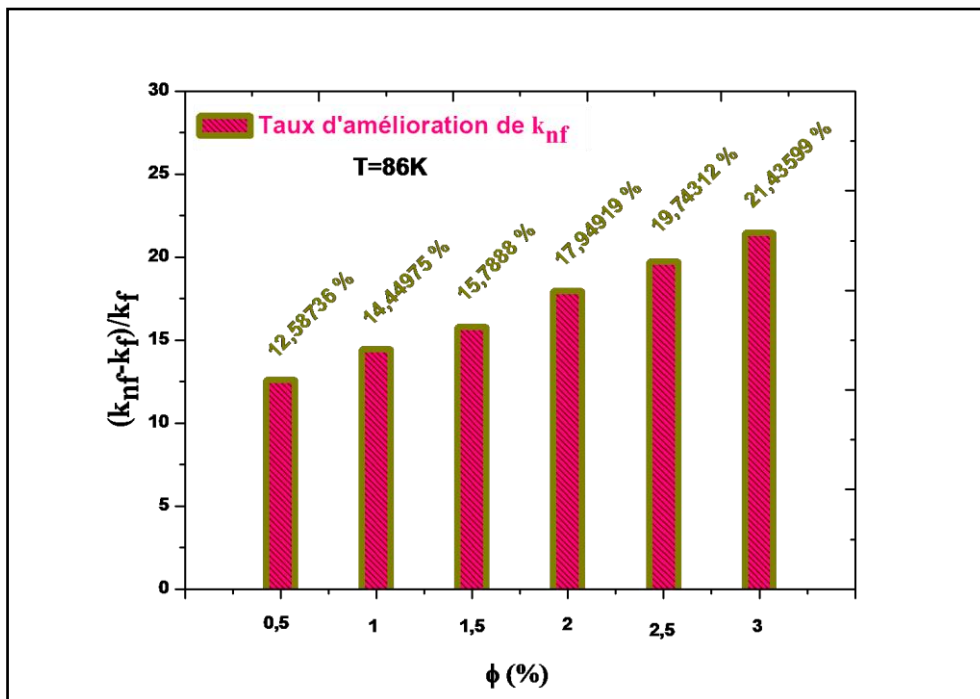


Figure III. 7 : Taux d'amélioration de la conductivité thermique $\left(\frac{k_{nf}-k_f}{k_f}\right)$ d'unanofluide (Ar-Au) en fonction de ϕ variant de 1 à 3 %, à T=86K.

De même, les expériences en laboratoire effectuées sur l'éthylène glycol en présence de l'oxyde de cuivre (CuO) [54] ont montré que la conductivité thermique du mélange mesuré par la technique du fil chaud est largement supérieure à celle calculé selon des modèles conventionnels. Les auteurs attribuent cet écart aux limites fondamentales de ces modèles comme l'a souligné **Jang et Choi** [55].

III.3.3. Mécanismes possibles d'amélioration de la conductivité thermique

Les résultats que nous avons présentés précédemment montrent que la suspension d'une seule nanoparticule d'or dans l'argon liquide provoque l'amélioration de la conductivité thermique

du mélange. Dans ce qui suit, nous essayons d'expliquer les raisons possibles de cette amélioration à travers l'analyse de certaines données produites par nos simulations.

III.3.3.1. Formation de la couche liquide à l'interface solide-liquide

Il est bien connu que, dans les systèmes binaires, il est commode parfois de présenter les corrélations entre atomes de même type et de types différents. Dans la [figure III.8](#), nous avons présenté le profil de FDR partiel pour l'interaction Ar-Ar ($g_{Ar-Ar}(r)$), qui définissent la structure de la phase liquide au sein de nanofluide (Ar-Au) à la valeur donnée de la température (86K) et pour ϕ est fixée à 1%.

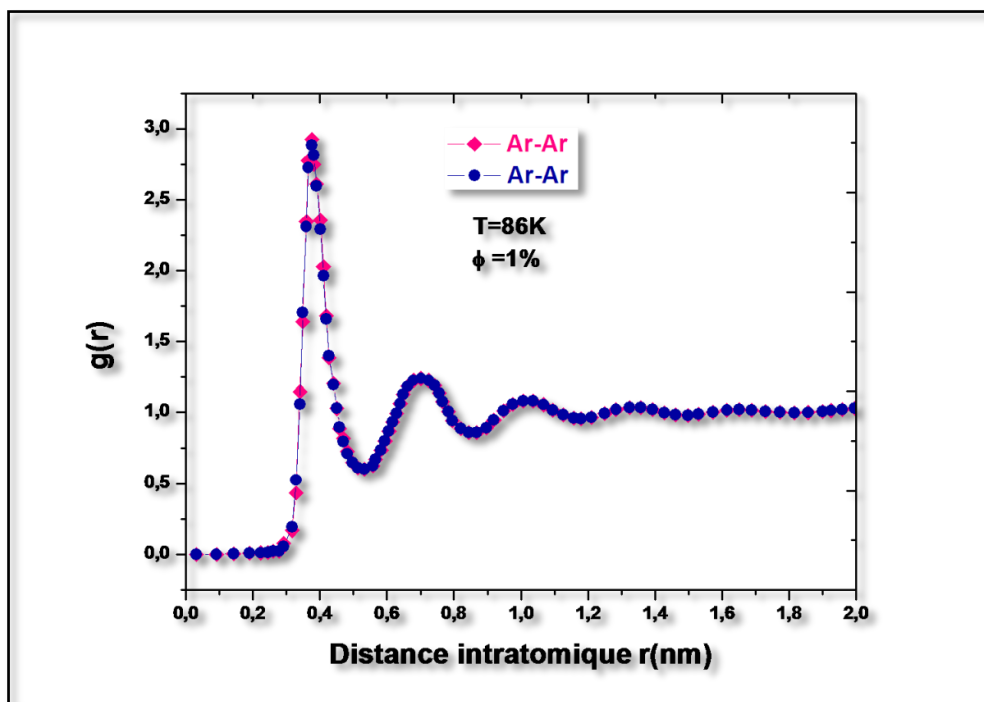


Figure III. 8 : FDR partiel des atomes en phase liquide au sein du nanofluide (Ar-Au) à une température de 86 K et pour ϕ est fixée à 1%. La FDR total des atomes en phase liquide au sein du fluide de base a été considérée pour la comparaison.

Le profil de la FDR total pour l'interaction Ar-Ar ($g(r)$) dans l'argon liquide pur a été également tracé sur la même figure ([figure III.8](#)) pour comparaison. Nous remarquons que le comportement de $g_{Ar-Ar}(r)$ est en fait similaire à celui de $g(r)$, qui est déjà détaillé dans la [section III.3.1](#). Ce résultat est un signe clair montrant que la suspension d'une seule nanoparticule d'or dans le fluide de base n'a pas tendance à modifier les caractéristiques du liquide dans le nanofluide (Ar-Au) comme déjà rapporté dans la littérature [56].

Chapitre III : Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

Pour avoir une vision détaillée sur la distribution d'atomes en phase liquide au voisinage de la surface de la nanoparticule au sein de nanofluide (Ar-Au), il convient de mettre en évidence la FDR partiel pour l'interaction Ar-Au ($g_{Ar-Au}(r)$). Cette fonction représente la probabilité de trouver un atome d'Ar près de l'atome central Au. Dans la [figure III.9](#) nous avons reporté le profil de $g_{Ar-Au}(r)$ et nous l'avons comparés au profil de $g_{Ar-Ar}(r)$. Nous pouvons voir à partir de cette figure que les positions des deux premiers pics du profil de $g_{Ar-Au}(r)$ sont plus petites que celles du profil de $g_{Ar-Ar}(r)$. Ceci peut être dû au fait que le solide (Au) possède une capacité d'adsorption plus forte que le liquide (Ar) [56]. En outre, nous observons que le premier pic de $g_{Ar-Au}(r)$ est plus net et proéminent en amplitude, ce qui implique qu'une fine couche d'argon liquide s'est formée autour de la nanoparticule d'or.

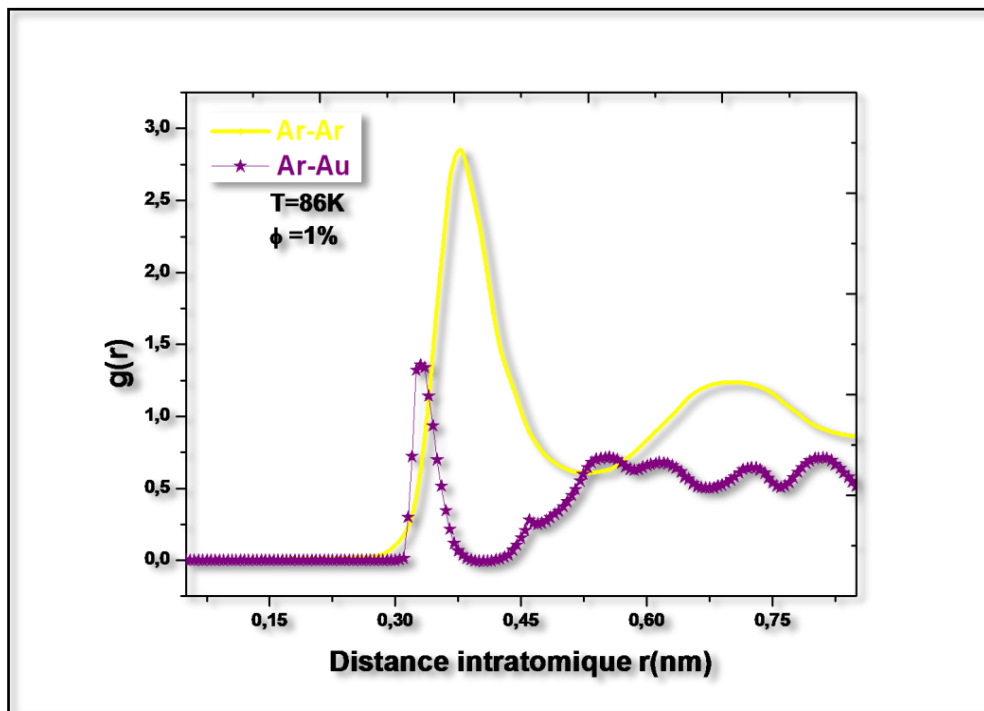


Figure III. 9 : Comparaison entre la FDR partiel des atomes en phase liquide et celles des atomes en phase solide au sein du nanofluide (Ar-Au) à la température de 86 K et pour ϕ est fixée à 1%.

Afin de poursuivre plus en avant l'investigation concernant l'existence d'une couche liquide près de la surface de la nanoparticule, nous avons reporté sur la [figure III.10](#) la distribution de la densité (n) d'atomes en phase liquide à partir de la surface de la nanoparticule. Il convient de mentionner ici que le variable X est la distance à partir de la surface de la nanoparticule (le point zéro est la surface de la nanoparticule).

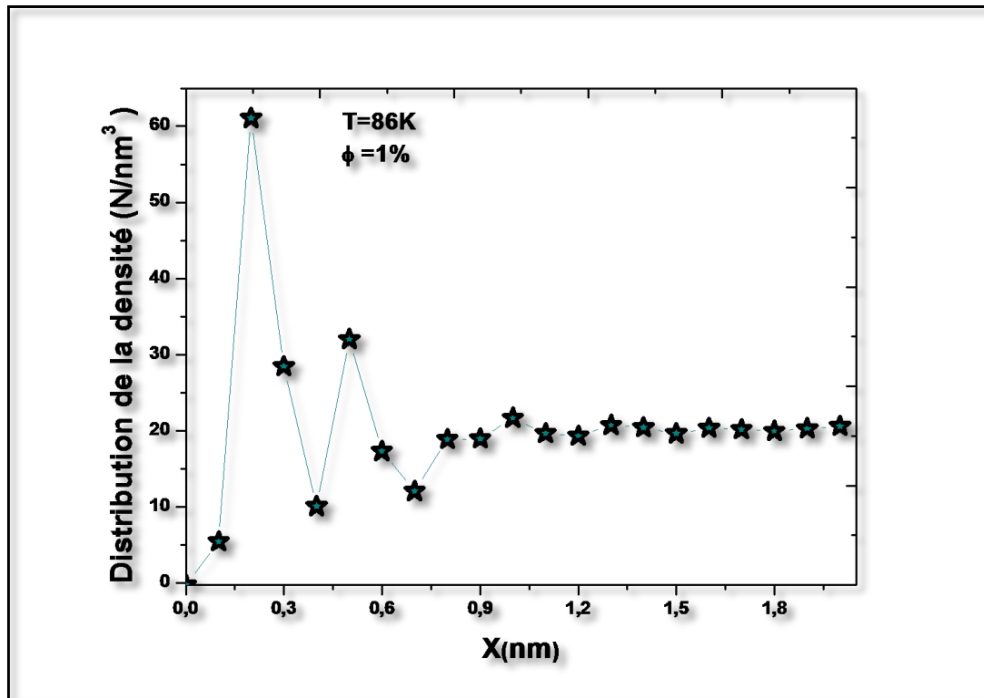


Figure III. 10 : Répartition de la densité des atomes d'argon autour de la nanoparticule au sein du nanofluide (Ar-Au) à une température de 86 K et pour ϕ est fixée à 1%.

Ce que l'on peut trouver de remarquable dans cette étude, c'est que la distribution de la densité des atomes en phase liquide n'est pas uniforme dans le domaine de calcul. La densité des atomes d'argon est élevée près de la surface de la nanoparticule et diminue à mesure que la distance à la surface de nanoparticule augmente. Cette observation tend aussi à confirmer la formation de la couche liquide à l'interface solide-liquide et c'est peut-être une des causes de l'amplification de la conductivité thermique effective des nanofluides comme cela a déjà été rapporté dans littérature [57].

III.3.3.2. Amplitude de mouvement des constituants d'un nanofluide (Ar-Au)

Afin d'élargir la discussion et de ne pas rester limités à étudier le comportement statique des constituants du nanofluide (Ar-Au), leurs comportements dynamiques ont été examinés. La figure III.11 représente l'évolution temporelle du DQM (t) des atomes en phase liquide et en phase solide dans le nanofluide (Ar-Au), à température 86K, pour ϕ est fixée à 1%. Dans un but de comparaison, le DQM en fonction du temps pour des atomes en phase liquide dans le fluide de base (argon liquide) a été également calculé. Le temps utilisé pour la courbe de DQM en fonction du temps est défini pour être égal à 50 ps. A cette valeur du temps, nous remarquons qu'au sein du nanofluide (Ar-Au), le DQM des atomes en phase solide est plus lent que celui des atomes en phase liquide, ce qui nous indique que le mouvement Brownien

Chapitre III : Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

de la nanoparticule est beaucoup plus petit (24 fois). Ce résultat peut nous amener à dire que le mouvement Brownien de la nanoparticule ne semble pas être le facteur dominant de l'augmentation de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au) que nous avons vu dans la sous-section III.3.2.

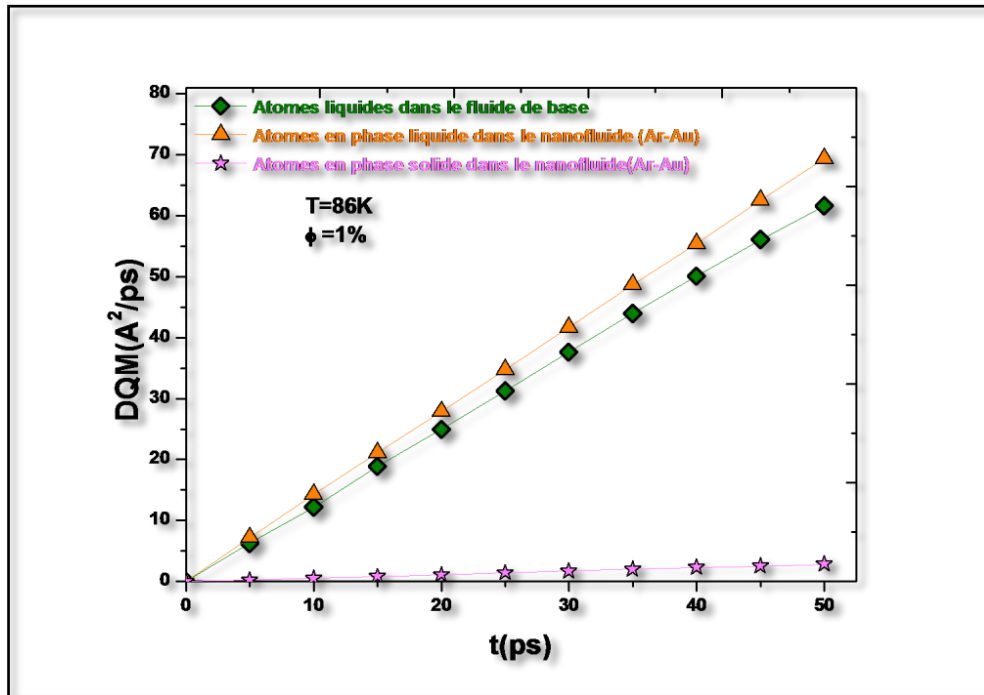


Figure III. 11 : DQM en fonction du temps est représenté pour les atomes en phase liquide et les atomes en phase solide au sein du nanofluide (Ar-Au) à une température de 86 K et pour ϕ est fixée à 1%. Le résultat pour les atomes en phase liquide au sein du fluide de base a été également considérée pour la comparaison.

Par ailleurs, le DQM des atomes en phase liquide s'est avéré augmenter plus fortement avec le temps dans le nanofluide (Ar-Au) par rapport au fluide de base pure (figure III.11) et sa pente est plus raide, ce qui est 1,14 fois supérieur à celle du DQM des atomes en phase liquide au sein du fluide de base (voir le Tableau III.3). Ceci signale que l'addition de la nanoparticule dans le fluide de base augmente de façon significative la mobilité des atomes en phase liquide dans le mélange. Ce comportement microscopique a déjà été considéré comme une éventuelle source possible de l'augmentation de la conductivité thermique des nanofluides [38,58].

	Argon pur	Argon en présence de Au
Pente de DQM	1.22	1.39

Tableau III. 4 : Pente de DQM des atomes en phase liquide.

Chapitre III :Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

De leur côté, **Wenzheng Cui et al.**[59] ont attribué la forte amplitude de mouvement des atomes en phase liquide dans les nanofluides à l'ensemble d'atomes constituant la couche liquide autour des nanoparticules.

III.4. Discussion

Depuis la découverte de **Choi** [1], la compréhension des mécanismes sous-jacents à la forte conductivité thermique des nanofluides a été et continue d'être l'un des défis scientifiques les plus importants pour obtenir des nanofluides caloporteurs les plus performants possibles et donc de parvenir à une meilleure efficacité dans plusieurs secteurs de la technologie.

D'un point de vue expérimental, la grande capacité thermique des nanofluides se manifeste par une augmentation remarquable de la conductivité thermique [52,53]. Cependant, l'un des principaux obstacles qui entravent les mesures en laboratoire réside dans le fait qu'une compréhension détaillée au niveau atomique des mécanismes responsables de l'amélioration du transport thermique reste jusqu'à présent difficile à atteindre. Au contraire, la méthode classique de la DM à l'équilibre est un choix prometteur pour de telles activités scientifiques [60,61] et en particulier, elle est recommandée comme la seule méthode permettant de réaliser des expériences dans les conditions idéales pour les nanofluides [62].

Dans un premier temps, notre méthode de simulation a été validée et que sa fiabilité a été confirmée par la détermination de la conductivité thermique via le formalisme **Green-Kubo**, l'information structurale grâce à la fonction de distribution radiale ainsi que le coefficient de diffusion en utilisant la relation d'**Einstein** de l'argon liquide puis de les comparer avec les résultats expérimentaux. À la lumière de ces comparaisons, il a été démontré que la présente simulation fournit des résultats avec un écart maximal de 3.78% par rapport à ceux expérimentaux disponibles dans la littérature. Ceci suggère que le potentiel **LJ** est pertinent, reflétant les caractéristiques intrinsèques de l'argon liquide prouvant la fiabilité de la méthode numérique actuelle [63].

Il est bien établi que l'ajout de nanoparticules métalliques dans un fluide de base joue un rôle prédominant dans les thermo-physiques du mélange [64,65]. De notre côté, nous avons montré qu'il existe une amélioration importante de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au). Ceci peut nous amener à dire que les nanofluides sont plus prometteurs pour les applications pratiques en comparaison aux fluides caloporteurs conventionnels. Outre, conformément aux résultats expérimentaux obtenus dans les nanofluides réels [66-69], nous

Chapitre III : Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

avons constaté que le taux d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au) augmente avec l'augmentation de ϕ . Par ailleurs, les calculs théoriques à l'aide des modèles traditionnels tels que **Hamilton-Crosser** et **Maxwell** pour calculer la conductivité thermique effective du nanofluide (Ar-Au) ont mis en évidence l'écart important entre les résultats prédits par ces modèles et ceux donnés par nos simulations. Ceci pourrait être attribué au fait que les modèles traditionnels sont limités, de telle manière qu'ils ne prennent pas en considération des phénomènes qui ont lieu au niveau microscopique ainsi que la température du mélange.

Les études numériques que nous avons réalisées pour déterminer les mécanismes possibles qui contribuent à l'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au) montrent que la suspension d'une seule nanoparticule d'or sphérique dans le fluide de base provoque une modification significative du comportement structural et dynamique des atomes en phase liquide au sein du nanofluide (Ar-Au). Nous discutons à cet égard, la microstructure de la couche liquide à l'interface liquide-solide ainsi que l'amplitude du mouvement des atomes liquides dans les nanofluides.

A. Microstructure de la couche liquide à l'interface liquide-solide

Dans le but de contribuer à fournir des informations structurales sur la répartition spatiale des atomes en phase liquide au sein du nanofluide (Ar-Au), l'analyse du profil de $g_{Ar-Ar}(r)$ et de n ont été effectués à la valeur donnée de la température (86K) et pour ϕ est fixée à 1%. Les résultats suggèrent que l'addition d'une seule nanoparticule d'or sphérique à l'argon liquide conduit à la formation d'une couche liquide sur l'interface solide-liquide. Ce résultat peut être attribué à la forte capacité d'adsorption des atomes d'or par rapport aux atomes d'argon car la force interatomique entre les atomes solide-liquide est plus grande que celle entre les atomes liquide-liquide [70].

Notons que chaque fois que l'on discute des propriétés de nanoparticules ou des systèmes physiques à base de ces nano-objets, l'effet de surface est l'un des facteurs clés, qui est régi par des liaisons pendantes (correspondant aux liaisons covalentes brisées) des atomes localisées dans la surface des nanoparticules [71]. En effet, ces liaisons possèdent la propriété non saturée et sont très réactives ce qui peut les rendre plus susceptible à attirer des molécules dans les nanofluides réels afin de former une couche de liquide plus dense sur l'interface des nanoparticules.

Chapitre III :Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

Nous mentionnons ici que, la contribution de la couche mince constituée de molécules autour des nanoparticules à l'amplification de la conductivité thermique des nanofluides a suscité un vif intérêt des chercheurs. **Yu et Choi** [72] ont développé le modèle de **Maxwell** modifié pour calculer la conductivité thermique effective des nanofluides. Dans ce modèle, les auteurs ont supposé que la conductivité thermique de la couche mince des molécules est supérieure à celle du fluide de base. Ils ont également conclu que cette couche augmenterait la fraction volumique effective dans le nanofluide et améliorerait ensuite la conductivité thermique du nanofluide pour des particules de moins de 10 nm de diamètre. De plus, l'apparition de la grande conductivité thermique des nanofluides à travers les mesures en laboratoire a conduit plusieurs expérimentateurs à attribuer ce comportement à une formation de la couche liquide du fluide de base à la surface des nanoparticules [73-75], toutefois, il n'existe toujours aucune preuve claire permettant de confirmer sa présence [76].

B. Amplitude de mouvement des atomes liquides

Dans le but d'examiner la différence d'amplitude du mouvement qui existe entre les deux constituants au sein du nanofluide (Ar-Au), nous avons comparé leurs courbes MSD obtenues à partir de simulations par la DM à une valeur donnée de la température (86K) et pour φ est fixée à 1%. Nos résultats ont révélé que l'amplitude de mouvement des atomes en phase solide est 24 fois plus lent que celui des atomes en phase liquide au sein de nanofluide (Ar-Au). Nous attribuons cela à la masse plus lourde des atomes d'or à celle des atomes d'argon, ce qui ne permet pas à l'atome d'or de se déplacer de la même manière que l'argon

De plus, la faible amplitude du mouvement des atomes en phase solide obtenue dans le cadre de la présente étude, nous permet de dire que le mouvement Brownien de la nanoparticule ne contribue pas à transporter des quantités de chaleur au sein des nanofluides [77-79] et, de sorte qu'on ne peut pas le considérer comme la principale source de la forte conductivité thermique des nanofluides. De plus, **S. L. Lee et al.**, [48] de leur côté ont montré que l'amélioration de la conductivité thermique des nanofluides n'a pas pour origine seulement le mouvement brownien, mais aussi la convection induite par ce mouvement. À titre de comparaison avec nos résultats numériques, **Eapen et al.**, [78] ont réalisé une analyse d'ordre de grandeur entre la diffusion thermique et diffusion brownienne et ont montré que même pour des particules extrêmement petites, la diffusion thermique est beaucoup plus rapide que la diffusion brownienne. Cela leur a permis de conclure que les effets browniens sont faibles dans le transport de chaleur au sein des nanofluides.

Chapitre III :Etude des mécanismes responsables d'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au)

Ensuite, nous avons montré que dans le nanofluide (Ar-Au), la mobilité des atomes en phase liquide est plus forte en comparaison avec celle des atomes liquides au sein de fluide de base (argon liquide pur), ceci peut être attribué à l'effet des atomes de la couche liquide générée autour de la nanoparticule. En effet, ils peuvent être considérés comme une force motrice qui excite les atomes en phase liquide, de sorte que les collisions entre eux augmentent et le temps passé en contact avec leurs voisins adjacents diminue. En outre, la mise en évidence de la forte amplitude de mouvement des atomes en phase liquide au sein des nanofluides a conduit plusieurs auteurs [56,57] à considérer cet effet comme une éventuelle source de la grande capacité de transport thermique observée expérimentalement dans les nanofluides [64-69] due à une augmentation de la conduction thermique.

Pour résumer, les résultats numériques concernant les causes possibles de l'intensification de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au) par rapport au fluide de base présentés dans notre étude, ont montré que l'ajout d'une seule nanoparticule d'or sphérique dans le fluide de base met en évidence une modification significative du comportement microscopique des atomes en phase liquide et précisément la formation de la couche liquide sur l'interface solide-liquide, aussi bien que l'augmentation de la mobilité des atomes en phase liquide. Bien que les résultats présentés nous montrent la corrélation entre ces phénomènes microscopique et la conductivité thermique améliorée du nanofluide (Ar-Au), les renseignements concernant la dépendance des deux comportements microscopiques des atomes en phase liquide à l'égard de différents paramètres, tels que la température, la taille de la nanoparticule, la fraction volumique, etc., restent indisponible jusqu'à présent.

Par ailleurs, pour ϕ plus élevées, un meilleur transfert de chaleur par la conduction grâce à une plus grande agrégation de nanoparticules hautement conductrices comme indiqué par des recherches récentes [79,80] peut aussi jouer un rôle essentiel en vue de l'amplification de la conductivité thermique des nanofluides. Comme notre modèle ne prend actuellement en compte qu'une seule nanoparticule dans la cellule de simulation, le mécanisme d'agrégation n'est pas applicable dans notre étude. Il est fortement recommandé d'effectuer des expériences numériques basé sur la méthode de la DM avec plusieurs nanoparticules pour étudier la relation entre le mécanisme d'agrégation des nanoparticules et la conductivité thermique améliorée des nanofluides.

III.5. Conclusion

Les résultats numériques que nous avons présentés dans ce chapitre nous permettent de montrer que la suspension d'une seule nanoparticule d'or sphérique dans l'argon liquide en tant que le fluide de base a conduit à l'augmentation de la conductivité thermique du mélange en comparaison avec l'argon liquide pure.

Suite à la bonne concordance entre nos résultats et ceux qui sont obtenus expérimentalement concernant la grande capacité du transfert de chaleur au sein du mélange binaire fluide-nanoparticules, il est souhaitable de réaliser des études en vue d'améliorer les performances des dispositifs thermique grâce au remplacement des fluides caloporteurs conventionnels par des nanofluides.

Les études visant à évaluer le comportement microscopique des atomes en phase liquide au sein du nanofluide (Ar-Au), nous ont permis de mettre en évidence que la forte conductivité thermique de cette classe de fluide caloporteur est fortement corrélé à la fois avec la formation de la couche liquide d'interface "solide-liquide" et/ou au mouvement accru des atomes en phase liquide.

Références

- [1] S. U. S. Chol, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. ASME-Publications-Fed, 231 (1995), p99.
- [2] Sachdeva, Parveen, "Molecular Dynamics Study Of Thermal Conductivity Enhancement Of Water Based Nanofluids" (2009). Electronic Theses and Dissertations. 3935. <https://stars.library.ucf.edu/etd/3935>
- [3] a) Keblinst.P, Eastman.J.A and Cahill.D.G,"Nano fluids for Thermal Transport" Materials Today, 8(2005), 6, pp. 36-44.
- b) Keblinst.P, Phillpot.S.R, Choi.S.U.S, and Eastman.J.A,"Mechanism of heat flow in suspensionnanosizedparticals (nano fluid)"International Journal of Heat and Mass Transfer, 45(2002), 4, pp.855-863.
- c)H. Xie, M. Fujii, X. Zhang, Effect of interfacial nanolayer on the effective thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture, International Journal of Heat and Mass Transfer 48 (2005) 2926–2932
- d) C.J. Yu, A.G. Richter, A. Datta, M.K. Durbin, Molecular layering in a liquid on a solid substrate: an X-ray reflectivity study, Physica B 283 (1– 3) (2000) 27–31.
- [4] R. Pendyala, Y.S. Wong, S.U. Ilyas, CFD simulations of natural convection heat transfer in enclosures with varying aspect ratios, Chem. Eng. Trans. 45 (2015) 793-798
- [5] R. Pendyala, J. Yong, I.A. Azman, S.U. Ilyas, CFD simulations of transient fuel gases mixing, leakage and flammability in air, Chem. Eng. Trans. 45 (2015) 1921-1926
- [6] J. Gastelurrutia, J.C. Ramos, G.S. Larraona, A. Rivas, J. Izagirre, L. del Río, Numerical modelling of natural convection of oil inside distribution transformers, App. Therm. Eng. 31 (2011) 493-505
- [7] G.Weimin, J. Miao, F. Yong, C. Jiaqi, X. Pan, L. Yonghe, D. Kejie, Z. Hailong, H. Tao, R. Jiangjun, Finite element modeling of heat transfer in a nanofluid filled transformer, IEEE Trans. Magnet. 50 (2014) 253-256
- [8] Siva Reddy S and Thirupathi T. Heat and mass transfer effects on natural convection flow in the presence of volume fraction for copper-water nanofluid. J. Nanofluids 2016; 5: 220.
- [9] Ferdows M, Khan MS, Bég O. Anwar et al. Numerical study of transient magnetohydrodynamic radiative free convection nanofluid flow from a stretching permeable surface. Proc. IMECHE-Part E: J. Process Mechanical Engineering 2014; 228(3): 181-196.
- [10] Thumma, T.; Beg, O. A.; Siva Reddy, S. (2017): Finite element computation of magnetohydrodynamic nanofluid convection from an oscillating inclined plate with radiative

flux, heat source and variable temperature effects. Proceedings of Mechanical Engineering Part N: Journal of Nanomaterials, Nanoengineering and Nano systems, vol. 231, no. 4, pp. 179-194.

[11] W. Q. Lu, Q. M. Fan, Study for the particle's scale effect on some thermophysical properties of nanofluids by a simplified molecular dynamics method. Engineering Analysis with Boundary Elements, 32 (2008), p282.

[12] Wenzheng Cui, Zhaojie Shen, Jianguo Yang and Shaohua Wu. Molecular dynamics simulation on the microstructure of absorption layer at the liquid–solid interface in nanofluids. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2016, 71, 75

[12] WenzhengCui, Zhaojie Shen, Jianguo Yang, ShaohuaWu,Effect of chaotic movements of nanoparticles for nanofluid heat transfer augmentation by molecular dynamics simulation, Applied Thermal Engineering, Vol. 76, pp. 261– 271, 2015

[13] M. S. Daw, M. I. Baskes, Semi empirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1285.

[14] J. E. Lennard Jones, A. F. Devonshire, Critical phenomena in gases. I. Proceedings of the Royal Society of London. Mathematical and Physical Sciences, (1937), p53.

[15] F. Sofos, et al, Transport properties of liquid argon in krypton nanochannels: anisotropy and non homogeneity introduced by the solid walls.International Journal of Heat and Mass Transfer, 52 (2009),p743.

[16] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the OpenVisualization Tool, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 18(2009) 015012

[17] F. Jabbari, A. Rajabpour, S. Saedodin, Thermal conductivity and viscosity of nanofluids: A review of recent molecular dynamics studies, Chemical Engineering Science (2017), doi: [http://dx.doi.org/ 10.1016/j.ces.2017.08.034](http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.08.034).

[18] S. L. Lee, Effects of nanoparticle aggregation, particle size and temperature of nanofluids using molecular dynamics simulation, Thèse de doctorat, Faculty of engineering University of malayakualalumpur (2016)

[19] C. L. Kong, Combining Rules for Intermolecular Potential Parameters, I I. Rules for the LennardJones (12–6) Potential and the Morse Potential, J. Chem. Phys., vol. 59, pp. 2464–2467, 2003

[20] G. Grochola, Salvy P. Russo, and Ian K. Snook,On fitting a gold embedded atom method potential using the force matching method. J. Chem. Phys. 123, 204719 (2005).

[21] <http://lammmps.sandia.gov>.

- [22] M.P. Flurian, A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity, *J. Chemical Physics* 106(1997) 6082–6085.
- [23] Su Ding, Yanhong Tian, Zhi Jiang, and Xiaobin He, Molecular dynamics simulation of joining process of Ag-Au nanowires and mechanical properties of the hybrid nanojoint, *AIP Advances* 5, 057120 (2015)
- [24] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, “Molecular dynamics with coupling to an external bath,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 8, 1984.
- [25] Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1987). *Computer simulation of liquids*. Oxford, England: Oxford University Press.
- [26] M.S. Green. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids, *J. Chem. Phys.* 22, 398 (1954)
- [27] R. Kubo, The fluctuation-dissipation theorem. *Rep. Prog. Phys.* 29, 255 (1966)
- [28] H. Mori, Statistical-mechanical theory of transport in fluids *Phys. Rev.* 112, 1829-42 (1958).
- [29] L. P. Kadanoff and P. C. Martin, Hydrodynamic equations and correlation functions, *Ann. Phys. (NY)* 24, 419-69 (1963).
- [30] R. Kubo. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. II. Response to Thermal Disturbance. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12 570-586 (1957)
- [31] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek, Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 84 (20) (2000) 4613.
- [32] Achhal, E.M., Jabraoui, H., Zeroual, S., Loulijat, H., Hasnaoui, A., Ouaskit, S. Modeling and simulations of nanofluids using classical molecular dynamics: Particle size and temperature effects on thermal conductivity (2018) *Adv. Powder Technol.* 29 (10), pp. 2434-2439.
- [33] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books, Sausalito, 551 2000. pp. 520–521
- [34] Wenzheng Cui, Zhaojie Shen, Jianguo Yang, Shaohua Wu and Minli Bai. Influence of nanoparticle properties on the thermal conductivity of nanofluids by molecular dynamics simulation. *RSC Adv.*, 2014, 4, 55580
- [35] J.L. Xu, Z.Q. Zhou, Molecular dynamics simulation of liquid argon flow at platinum surfaces, *Heat Mass Transfer* 40 (2004) 859–869

- [36] Chengzhen Sun, Wen-Qiang Lu, Jie Liu, Bofeng Bai. Molecular dynamics simulation of nanofluid's effective thermal conductivity in high-shear-rate Couette flow *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54 (2011) 2560–2567
- [37] M.Badia, S. El-Moudny, M. Benhamou, M. El Ossmani, Study of cage effect and subdiffusion in Pickering emulsions from Molecular Dynamics simulations, *J Mol Liquids* 225 (2017) 174-185
- [38] S. Sarkar, R. P. Selvam, Molecular dynamics simulation of effective thermal conductivity and study of enhanced thermal transport mechanism in nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 102 (2007), p74302.
- [39] Nadège Meyer, Simulation numérique de la viscosité de liquides: effets des paramètres d'interaction, de la température et de la pression sous conditions ambiantes et extrêmes. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, 2017
- [40] Ajnish Kumar, Effect of Ti& Al addition on the mechanical properties of Cu-Zr based metallic glasses: A molecular dynamic simulation study, National Institute of Technology, Rourkela (2013).
- [41] J.C. Zhang, C. Chen, Q.X. Pei, Q. Wan, W.X. Zhang, Z.D. Sha, Ab initio molecular dynamics study of the local atomic structures in monatomic metallic liquid and glass, *Mater. Des.* 77 (2015) 1-5.
- [42] S.TRADY. Etude des propriétés structurales des verres métalliques à base d'Aluminium Thèse de doctorat. Université Hassan II de Casablanca, 2018
- [43] M. Kbirou, A. Hasnaoui, K. Saadouni, M. Badawi, M. Mazrouia, Pressure effects on local atomic structure of Ni₁₅Co₁₅Al₇₀ metallic glasses. *Computational Materials Science* 166 (2019) 20–29
- [44] J. M. Haile, I. Johnston, A. J. Mallinckrodt and S. McKay, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, *Comput. Phys.* 7(1993) 625.
- [45] Ling Li, Yuwen Zhang, Hongbin Ma, Mo Yang, An investigation of molecular layering at the liquid-solid interface in nanofluids by molecular dynamics simulation, *Physics Letters A* 372 (2008) 4541–4544
- [46] H. Kang, Y. Zhang, M.Y.L. Li, Molecular dynamics simulation on effect of nanoparticle aggregation on transport properties of a nanofluid, *J. Nanotech. Eng. Med.* 3 (2012) 021001–21011
- [47] J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel, S.H. Koenig, Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 K, *Phys. Rev. A* 7 (1973) 2130

- [48] S.L. Lee, R. Saidur, M.F.M. Sabri, T.K. Min, Molecular dynamic simulation: studying the effects of Brownian motion and induced micro-convection in nanofluids, *Numer. Heat Transfer. A Appl.* 69 (2016) 643–658.
- [49] J. Naghizadeh, S.A. Rice, Kinetic theory of dense fluids. X. Measurement and interpretation of self-diffusion in liquid Ar, Kr, Xe, and CH₄, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2710–2720.
- [50] J. C. Maxwell, *A Treatise on electricity and magnetism*. Oxford: Clarendon Press, (1891).
- [51] R. L. Hamilton, O. K. Crosser, *Industrial & Engineering chemistry fundamentals*, (1962), p187.
- [52] J. Philip, P.D. Shima, Thermal properties of nanofluids, *Adv. Colloid Interface Sci.* 183 (2012) 30–45.
- [53] A. Ghadimi, R.Saidur, H.S.C. Metselaar, A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions, *Int. J. Heat Mass Transfer* 54 (17) (2011) 4051–4068.
- [54] Min-Sheng Liu, Mark Ching-Cheng Lin, I-Te Huang, and Chi-Chuan Wang, Enhancement of Thermal Conductivity with CuO for Nanofluids, *Chem. Eng. Technol.* 2006, 29, No. 1
- [55] S. P. Jang, S. U. S. Choi, Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 4316.
- [56] Hongbo Guo, Ningbo Zhao, Interfacial layer simulation and effect on Cu-Ar nanofluids thermal conductivity using molecular dynamics method, *J. Mol. Liq.* 259 (2018) 40–47
- [57] K.C. Leong, C. Yang, S.M.S. Murshed, A model for the thermal conductivity of nanofluids – the effect of interfacial layer, *J. Nanoparticle Res.* 8 (2006) 245.
- [58] Hamid Loulijat, Abdelaziz Koumina, Hicham Zerradi, The effect of the thermal vibration of graphene nanosheets on viscosity of nanofluid liquid argon containing graphene nanosheets, *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 936–946
- [59] Wenzheng Cui, Zhaojie Shen, Jianguo Yang, Shaohua Wu, Molecular dynamics simulation on the microstructure of absorption layer at the liquid–solid interface in nanofluids, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 71 (2016) 75–85.
- [60] A. Hasnaoui, O. Politano, J. M. Salazar, and G. Aral, Nanoscale oxide growth on Al singlecrystals at low temperatures: Variable charge molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B.* 73(2006) 035427.

- [61] A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, On non-equilibrium grain boundaries and their effect on thermal and mechanical behaviour: a molecular dynamics computer simulation. *Acta Materialia*, 50 (2002) 3927–3939
- [62] Koblinski, P., Phillpot, S. R., Choi, S. U., & Eastman, J. A. (2002). Mechanism of heat flow in suspensions of nano-sized particles. *International journal of heat and mass transfer*, 45, 855-863.
- [63] R.Essajai, A. Mzerd, N. Hassanain and M.Qjani. Thermal conductivity enhancement of nanofluids composed of rod-shaped gold nanoparticles: Insights from molecular dynamics. *J. Mol. Liq*, 2019, 293, 111494.
- [64] Hamid Loulijat, Hicham Zerradi, Aouatif Dezairi, Said Ouaskit, Soufiya Mizani, Fathi Rhayt. Effect of Morse potential as model of solid–solid inter-atomic interaction on the thermal conductivity of nanofluids , *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 180–187.
- [65] HalilDogacan Koca, Serkan Doganay, Alpaslan Turgut, Ismail Hakki Tavman, R. Saidur, Islam Mohammed Mahbubul. Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 1664–1674
- [66] Xing Zhang, Hua Gu, Motoo Fujii. Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids containing spherical and cylindrical nanoparticles, *Experimental Thermal and Fluid Science* 31 (2007) 593–599.
- [67] R. Saidur, K.Y. Leong , H.A. Mohammad. A review on applications and challenges of nanofluids *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1646–1668
- [68] Tun-Ping Teng, Yi-Hsuan Hung, Tun-Chien Teng, Huai-En Mo, How-Gao Hsu. The effect of alumina/water nanofluid particle size on thermal conductivity, *Applied Thermal Engineering* 30 (2010) 2213-2218
- [69] SadikKakaç, Anchasa Pramuanjaroenkij. Review of convective heat transfer enhancement with nanofluids *International. Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009) 3187–3196
- [70] R.Essajai, I. Tabtab, A. Mzerd, O.Mounkachi, N. Hassanain and M. Qjani. Molecular dynamics study of thermal properties of nanofluids composed of one-dimensional (1-D) network of interconnected gold nanoparticles. *Results in Physics*, 2019, 15, 102576.
- [71] Weihong Qi, Weihong Qi, Nanoscopic thermodynamics, *Acc. Chem. Res.* 49 (9) (2016) 1587–1595
- [72] W. Yu, S.U.S. Choi. The Role of Interfacial Layers in the Enhanced Thermal Conductivity of Nanofluids: A Renovated Maxwell Model, *J. Nanoparticle Res.* 5 (2003) 167

- [73] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids, *Int. J. Therm. Sci.* 47 (5) (2008) 560–568.
- [74] M. Kole, T.K. Dey, Role of interfacial layer and clustering on the effective thermal conductivity of CuO–gear oil nanofluids, *Exp. Thermal Fluid Sci.* 35 (7) (2011) 1490–1495.
- [75] K.S. Suganthi, M. Parthasarathy, K.S. Rajan, Liquid-layering induced, temperature dependent thermal conductivity enhancement in ZnO–propylene glycol nanofluids, *Chem. Phys. Lett.* 561–562 (2013) 120–124.
- [76] Akbari Mahmood, Etude numérique et analytique des caractéristiques thermiques et hydrodynamiques des nanofluides. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke (2012).
- [77] P. Keblinski, S. R. Phillpot, S. U. S. Choi, and J. A. Eastman, Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids), *Int. J. Heat Mass Transfer* 45, 855 2002
- [78] Eapen J., Li J. and Yip S. Mechanism of thermal transport in dilute nanocolloids, *Phys. Rev. Lett.* 98(2), 028302 (2007).
- [79] R. Prasher, P. E. Phelan, and P. Bhattacharyya, Effect of Aggregation Kinetics on the Thermal Conductivity of Nanoscale Colloidal Solutions (Nanofluid), *Nano Lett.* 6, 1529 2006.28
- [80] R. Prasher, W. Evans, P. Meakin, J. Fish, P. E. Phelan, and P. Keblinski, Effect of aggregation on thermal conduction in colloidal nanofluids, *Appl. Phys. Lett.* 89, 143119 2006

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

En ce qui concerne les applications dans le domaine du transfert de chaleur, les études menées depuis une dizaine d'années ont montré que l'ajout de nanoparticules dans un fluide de base pouvait augmenter le transfert de chaleur par rapport au cas du fluide de base pur, en modifiant de manière significative la conductivité thermique du fluide porteur. Ceci rend les nanofluides comme des candidats potentiels pour le remplacement des fluides conventionnels utilisés dans les dispositifs thermiques en vue d'améliorer leurs performances. En effet, après avoir mis en évidence la forte capacité de transport thermique des nanofluides dans le monde entier, de nombreuses recherches ont été menées pour permettre une meilleure compréhension des mécanismes contribuant à leurs propriétés de transport macroscopiques. Il est bien admis que l'origine de ces propriétés provient de leurs caractéristiques microscopiques. Cependant, il est encore difficile de mettre en œuvre à l'échelle atomique des expériences en laboratoire pour explorer les mécanismes possibles gouvernant la conductivité thermique améliorée des nanofluides. Il nous a donc paru très opportun de mener des investigations appropriées dans le but d'examiner la caractérisation du comportement microscopique des constituants au sein des nanofluides.

Dans ce mémoire de thèse qui comporte trois chapitres en plus d'une introduction générale, nous avons consacré tout un chapitre à la présentation des résultats de nos contributions relatives à l'étude utilisant des expériences numériques de la conductivité thermique du nanofluide constitué d'argon liquide (Ar) et une seule nanoparticule d'or sphérique (Au) et puis l'exploration de certains mécanismes contribuant à sa valeur élevée par rapport à celle du fluide de base pur. Plus précisément, ce volet a présenté nos études par la DM à l'équilibre combinée avec la théorie de la réponse linéaire via le formalisme **Green-Kubo**, et aussi par l'utilisation de techniques de caractérisation structurale et dynamique produites par nos expériences numériques, telles que, le DQM et la FDR ainsi que la distribution de la densité d'atomes en phase liquide. Cette conclusion générale présente un bilan des résultats obtenus dans ce travail.

Dans le premier temps de ce travail, nous avons mené une étude visant à garantir la validité de la méthode de simulation qu'on a utilisée ainsi que la confirmation de sa fiabilité pour l'argon liquide pur. À ce propos, une bonne correspondance a été trouvée entre les résultats obtenus par nos simulations et ceux expérimentaux disponibles dans la littérature, où, la différence maximale est égale à 3.78%. Par la suite, nos résultats numériques ont démontré que la conductivité thermique n'est pas une propriété intrinsèque du fluide de base mais qu'elle

Conclusion générale et perspectives

dépend étroitement de φ . Également, conformément aux résultats expérimentaux qui ont été déjà obtenus dans plusieurs types de nanofluides réels, nous avons trouvé que la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au) augmente lorsque la φ croît. De plus, des calculs théoriques à l'aide des modèles traditionnels tels que **Hamilton-Crosser** et **Maxwell** mettent en évidence l'écart entre les résultats obtenus à partir de ces modèles et ceux de nos simulations numériques. Cet écart peut être expliqué par le fait que les modèles traditionnels ne permettent pas de prendre en considération certains facteurs microscopiques influençant significativement l'amélioration de la conductivité thermique des nanofluides

Par ailleurs, les résultats des simulations numériques ont clairement montré que la suspension d'une seule nanoparticule d'or dans d'argon liquide met en évidence une nette modification en ce qui concerne à la fois la structure et la dynamique des atomes en phase liquide au sein du nanofluide (Ar-Au). D'une part, il est bien établi en nanofluide (Ar-Au) que l'amplitude du mouvement des atomes en phase liquide s'améliore de manière significative par rapport à celle de l'argon liquide. D'autre part, la formation de la couche liquide a été trouvée à l'interface liquide-solide au sein du nanofluide (Ar-Au). Ces phénomènes microscopiques peuvent être considérés comme les éventuels mécanismes de l'amélioration de la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au).

En résumé, le présent travail contribue à la compréhension de certaines causes possibles à l'échelle atomique liées à la conductivité thermique améliorée des nanofluides. Les résultats obtenus pourront conduire à encourager un approfondissement de la recherche dans ce domaine. Également, ce travail devrait servir de base pour augmenter les chances de découvrir de nouveaux nanofluides plus performants en termes d'efficacité thermique afin de les rendre plus appropriés pour une grande variété d'applications. Enfin, il serait également intéressant d'étudier d'autres propriétés thermo-physiques des nanofluides, telles que la chaleur spécifique, l'expansion thermique, la viscosité dynamique, etc., et leurs comportements sous l'effet de plusieurs facteurs tels que, la taille des nanoparticules, la nature des nanoparticules immergées dans le fluide de base, la nature de l'interaction entre les différents constituants des nanofluides, la température du nanofluide, etc..

Productions scientifiques

A. Publications

1. A.EL Hat*, I. Chaki, **R.Essajai**, A. Mzerd, G. Schmerber, M. Regragui, A. Belayachi, Z. Sekkat, A. Dinia, A. Slaoui and M. Abd-Lefdil, Growth and Characterization of (Tb,Yb) Co-Doping Sprayed ZnO Thin Films, *Crystals* 2020, 10(3), 169, <https://doi.org/10.3390/cryst10030169>
2. **R.Essajai***, O.Aziz, A.EL Hat, W.Battal, H. Shaili, M. Rouchdi, N. Hassanain, A. Mzerd, M.Qjani, Temperature effect on dynamic properties of the 1D CDW system in the presence of the uncondensed-carriers: A numerical study. *Chinese Journal of Physics*, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2020.02.006>
3. A. Mortadi*, **R.Essajai**, R.El Moznine, Optimization of coagulation-flocculation process for a textile-recycling wastewater treatment using electrical conductivity. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 103764, [10.1016/j.jece.2020.103764](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103764)
4. **R.Essajai***, A.EL Hat, H. Shaili, W.Battal, E.Salmani, N. Hassanain and A. Mzerd. Structural, optical and electrical properties of SnxSy thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Materials Research Innovations*, (2020). <https://doi.org/10.1080/14328917.2020.1723981>
5. A.EL Hat, **R.Essajai***, O.Aziz, A.Mortadi, M.Rouchdi, A. Mzerd, and M. Qjani. Dynamic properties of a one-dimensional charge density wave compound in the presence of uncondensed-carriers: Insights from numerical experiences. *Results in Physics* 16 (2020) 102900. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102900>
6. **R.Essajai***, O.Aziz, A. Numerical experiments on the dynamics of two-dimension charge-density-waves (CDW's) compound in the presence of the weak interchain interaction effect. *Phys. Scr.*, 95, 035218 (2020), <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab509d>
7. **R.Essajai***, I. Tabtab, A. Mzerd, O. Mounkachi, N. Hassanain and M. Qjani. Molecular dynamics study of thermal properties of nanofluids composed of one-dimensional (1-D) network of interconnected gold nanoparticles. *Results in Physics*, 2019, 15, 102576. DOI: [10.1016/j.rinp.2019.102576](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102576)
8. **R.Essajai***, A. Mzerd, N. Hassanain and M.Qjani. Thermal conductivity enhancement of nanofluids composed of rod-shaped gold nanoparticles: Insights from molecular dynamics. *J. Mol. Liq.*, 2019, 293, 111494. DOI: [10.1016/j.molliq.2019.111494](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111494)

9. **R.Essajai***, FZ. Chafi, Y.Benhouria, A.Hassani, M.Qjani, A. Mzerd, N. Hassanain. Structural and magnetic properties of iron nanoparticles: insights from Monte-Carlo and Molecular-Statics simulations. 2019 Mater. Res. Express 6 095097. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab30a6>
10. **R.Essajai***, Y.Benhouria, A.Rachadi, M.Qjani A.Mzerd and N.Hassanain. Shape-dependent structural and magnetic properties of Fe nanoparticles studied through simulation methods. RSC Adv., 2019,9, 22057-22063. DOI:10.1039/C9RA03047F
11. **R.Essajai***, A. Rachadi, M.Qjani, A. Mzerd and N. Hassanain. Structural properties in single-component metallic nanoparticle: Insights from the simulation study. Chem Phys. 526 (2019). 110441 <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110441>
12. **R.Essajai***, N. Hassanain, A. Mzerd, M.Qjani. Dynamic properties of weakly coupled linear chains in two-dimension charge-density-waves (CDW's) system: A numerical study, Results in Physics 13 (2019) 102270. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102270>
13. **R.Essajai***, O. Idrissi, A. Mortadi, N. Hassanain, A. Mzerd. Numerical based study on charge density wave dynamics in a one-dimensional conductor in the low temperature limit. Results in Physics 12 (2019) 1666. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.086>
14. **R.Essajai***, A. Rachadi, E. Feddi and N. Hassanain. MD simulation-based study on the thermodynamic, structural and liquid properties of gold nanostructures. Mater .Chem. Phys, 218 (2018) 116-12. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.045>
15. **R.Essajai*** and N. Hassanain. Molecular dynamics study of melting properties of gold nanorods, J. Mol. Liq 261 (2018) 402, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.051>

B. Articles soumis

1. M.Qjani, **R.Essajai**, Numerical Study of the Non-local Effects in a Charge Density Wave System.
2. **R.Essajai***, A.EL Hat, C.Nassiri, O.Aziz, H.Shaili, A.Hadri, W.Battal, M.Rouchdi, N.Hassanain, A. Mzerd, Structural, optical and electrical properties of (Yb-Er) co-doping ZnO thin films: Insight from spray pyrolysis technique.
3. A.EL Hat, **R.Essajai***, A. Mzerd, Growth and properties of (Li-TR(Nd, Er) co-doping ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique..
4. A. Mortadi*, **R.Essajai**, R.El Moznine, Effect of calcium oxide in sludge treatment

5. A. Mortadi*, **R.Essajai**, R.El Moznine, Monitoring the coagulation process of wastewater by the method of impedance spectroscopy.

C. Chapitres de livre

R.Essajai, Study of Structural and Melting Properties of Gold Nanorods, DOI: 10.5772/intechopen.84682, **NANORODS AND NANOCOMPOSITES**, ISBN: 978-1-78984-469-6, Book edited by: Dr. Morteza Sasani Ghamsari.

D. Conférences et Congrès Internationales

1. Communication orale: International Conference on Surfaces, Coatings and Nonstructured Materials (NANOSMAT-Mediterranean), Du 02 au 04 May 2019, Rabat- Maroc.
2. Communication écrite et orale: International Conference on Advanced, Microscopy Energy (ICAMME), du 15 au 19 April 2019, Meknes-Maroc.
3. Communication orale: 2nd International Conference on Advances in Energy Technologies, Environmental Engineering and Materials Science, du 13 au 14 December 2018, El jadida- Maroc.
4. Communication écrite : 2nd International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference (2nd IMSEGEC), du 25 au 27 April 2018, Rabat- Maroc
5. Communication écrite et orale: 1nd International Materials Science and Engineering for Green Energy Conference (1nd IMSEGEC), du 8 au 12 May 2017, Ian- Maroc
6. Communication orale, lors des journées Doctorales, du 26 au 28 Mai, Rabat- Maroc
7. Communication orale, 5^{ème} édition des Doctoriales, Recherche Scientifique Eco-Innovatrice Acquisition du Savoie et Perfectionnement des Compétences, du 09 au 11 Mars, Rabat- Maroc.

E. Reconnaissance de référé

1. Référé dans le journal «**Materials Chemistry and Physics**» Editeur : Elsevier
2. Référé dans le journal «**Applied Surface Science**» Editeur : Elsevier
3. Référé dans le journal «**Materials Chemistry and Physics**» Editeur : Elsevier
4. Référé dans le journal «**Thermal Analysis and Calorimetry**» Editeur : Elsevier

F. Activités d'enseignement et encadrement de la recherche

Productions scientifiques réalisés pendant toute la durée de cette thèse

2018-2019 : Projet de fin d'études (**Licence Fondamentale**) réalisés par l'étudiant, co-encadré avec **Pr: Najem HASSANAIN** qui a été effectué par l'étudiant **Tayeb Omar ALAOUI**, intitulé « Étude des propriétés magnétique et magnéto-calorique du composé Ni_2MnGa pour la réfrigération magnétique à base de nanofluides: Ab-initio et Monte Carlo méthodes»

2018-2019 : Vacation en travaux pratiques «**Module Physique des Matériaux I**» et «**Module Physique des Matériaux II**». Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat -Maroc.

G. Thèmes de Recherche

Mes activités de recherche s'articulent autour des thèmes suivants :

- Etude par simulation numérique de la dynamique des ondes de densité de charge
- Contributions à l'étude Dynamique Moléculaire et Monte Carlo des propriétés structurales, thermique et magnétiques des nanoparticules métalliques.
- Études et caractérisations des couches minces de semi-conducteurs non dopés, dopés et co-dopés par la méthode spray pyrolyse en vue de leurs utilisations pour différentes applications.
- Nanofluides: de la caractérisation thermique aux applications.

Annexe A1: LAMMPS INPUT CODE

Annexe A1: LAMMPS INPUT CODE

```
#-----System definition-----
units real
variable T equal 86 #temperature 86,
variable V equal vol
variable dt equal 4.0
variable p equal 5000
variable s equal 1
variable d equal $p*$s
variable NA equal 6.0221418*1e23
#-----Geometry setup-----
dimension 3
boundary p pp
neighbor 3.0 bin
neigh_modify check yes
lattice fcc 5.72
region box block -6 6 -6 6 -6 6 units lattice
#change according to required geometry
create_box 2 box
create_atoms 1 box
#-----radius=20.5vol%-----
region sphere1 sphere -2 0 0 1.3111 units lattice
create_atoms 2 region sphere1
group ar type 1
group cu type 2
mass 1 39.948 #Ar=39.948g/mol
mass 2 63.55 #Cu=63.55g/mol
#-----Inter-atomic potential definition-----
pair_stylelj/cut 9.534
pair_modify mix arithmetic
pair_coeff 1 1 0.2381 3.405
pair_coeff 2 2 9.4500 2.3377
timestep ${dt}140
thermo $d
```

Annexe A1: LAMMPS INPUT CODE

```
#-----Energy minimisation -----
min_style cg
minimize 0.0 0.0 10000 10000

#-----Velocity initialization & Equilibration-----
velocity all create $T 102486 mom yes rot yes dist gaussian units
box

#-----initial velocity -----
fix NVT all nvt temp $T $T 80
run 100000
unfix NVT
fix NVE all nve

#-----Visualization-----
#dump 1 all atom 2000 atom.lammpstrj
#dump_modify 1 image yes scale no
reset_timestep 0

#-----Production -----
#-----Thermal conductivity calculation-----
compute myKE all ke/atom
compute myPE all pe/atom
compute myStress all stress/atom virial
compute flux all heat/flux myKEmyPEmyStressenthalpy 1 0.316
-1.987 -10637.413 2 0.308 -57.699 42531.134
#value taken from code of enthalpy calculation
fix JJ all ave/correlate $s $p $d c_flux[1] c_flux[2] c_flux[3]
type auto file J0Jt.dat ave running
variable scale_k equal ${convert_k}/${kB}/$T/$T/$V*$s*${dt}
variable k11 equal trap(f_JJ[3])*${scale_k}
variable k22 equal trap(f_JJ[4])*${scale_k}
variable k33 equal trap(f_JJ[5])*${scale_k}
variable k equal (v_k11+v_k22+v_k33)/3.0
thermo_style custom step temp press v_vv_k
```

Annexe A1: LAMMPS INPUT CODE

```
#-----Radial distribution function (RDF) calculation-----  
compute rdf all rdf 100 1 1  
variable rhoss equal (sum(c_rdf[1])/62)*(count(all)/vol)  
variable rhonn equal (sum(c_rdf[3])/62)*(count(all)/v  
#-----Mean square displacement (MSD) calculation-----  
compute  msd all msd com yes  
thermo_style custom step temp c_msd[4]  
  
run 100000
```

Prénom NOM : Rida ESSAJAI

Centre : Centre Recherche En Énergie

Equipe : Semiconducteurs Et Technologie Des Capteurs d'environnement

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux et Matière Condensée

Résumé

Dans le cadre de travail de cette thèse, nous nous sommes intéressés à mieux comprendre les mécanismes conduisant à l'amplification de la conductivité thermique des nanofluides. Les techniques expérimentales dédiées à ce domaine sont difficiles à mettre en œuvre à l'échelle atomique. Pour s'attaquer à ce problème, nous avons utilisé la méthode de la dynamique moléculaire (DM) à l'équilibre qui s'est avérée être un moyen efficace pour de telles études. En ce qui concerne le nanofluide examiné dans cette étude, nous avons opté pour un mélange binaire constitué de l'argon liquide (Ar) dans lequel une seule nanoparticule d'or sphérique (Au) est immergée. Dans le but de décrire l'interaction interatomique au sein du nanofluide (Ar-Au), nous avons choisi, le potentiel hybride qui incorpore le potentiel de type «Embedded Atom Method» (EAM) et celui de Lennard-Jones (LJ). Dans un premier temps, nous avons calculé la conductivité thermique du nanofluide (Ar-Au) au moyen de la combinaison de la théorie de la réponse linéaire et la technique de simulation par la DM via le formalisme de **Green-Kubo**. Nos résultats numériques ont montré que ce coefficient de transport n'est pas une propriété intrinsèque du fluide de base mais qu'il dépend étroitement de la fraction volumique de la nanoparticule. En suite nous avons montré que le gain de la conductivité thermique trouvé dans le nanofluide (Ar-Au) est corrélé aux comportements microscopiques de son constituant en phase liquide et, précisément à la formation de la couche liquide sur l'interface solide-liquide ainsi qu'à l'augmentation de la mobilité des atomes en phase liquide. Ceci nous permet de dire que ces facteurs pourraient éventuellement être considérés comme des sources possibles de l'accroissement de la conductivité thermique des nanofluides observé expérimentalement.

Mots-clés: Nanoparticules métallique, Nanofluide, Méthode de la DM, Formalisme de Green-Kubo, Théorie de la réponse linéaire, Potentiel Lennard-Jones (LJ), Potentiel de type "Embedded Atom Method".

Abstract

In the present work of this thesis, we are interested in a better understanding of the mechanisms leading to the amplification of the thermal conductivity of nanofluids. Experimental techniques dedicated to this field are difficult to implement in the context of details at the atomic scale. To tackle this problem, we used an equilibrium molecular dynamics (MD) method that has proven to be an effective tool for such studies. Regarding the nanofluid examined in this study, we opted for a binary mixture consisting of liquid argon (Ar) in which a single spherical gold nanoparticle (Au) is immersed. In order to describe the interatomic interaction within nanofluid (Ar-Au), we have chosen, the hybrid potential which incorporates the potential of the type Embedded Atom Method (EAM) and that of Lennard-Jones (LJ). First, we calculated the thermal conductivity of the nanofluid (Ar-Au) by combining the linear response theory and the MD simulation technique via the **Green-Kubo** formalism. Our numerical results have shown that this transport coefficient is not an intrinsic property of the base fluid but it depends closely on the volume fraction of the nanoparticle. Next, it was found that the gain of the thermal conductivity of the nanofluid (Ar-Au) is correlated with the microscopic behavior of its constituent in the liquid phase and, precisely with the formation of the liquid layer on the solid-liquid interface as well as to the increase of the mobility of the atoms in the liquid phase. This allows us to say that these factors could possibly be considered as possible sources of amplification of the thermal conductivity of the nanofluids observed through laboratory measurements.

Keywords: Metallic nanoparticles, Nanofluids, MD simulations, Green-Kubo (GK) formalism, linear response theory, Lennard-Jones (LJ) potential, Embedded-Atom-Method (EAM) potential.