



HAL
open science

Modélisation des propriétés radiatives de matrices mésoporeuses de silice Influence de la structuration

S Lallich, V Grigorova, J Gilles, Franck Enguehard, D Baillis, D Quenard

► To cite this version:

S Lallich, V Grigorova, J Gilles, Franck Enguehard, D Baillis, et al.. Modélisation des propriétés radiatives de matrices mésoporeuses de silice Influence de la structuration. Congrès Matériaux 2010, Oct 2010, Nantes, France. hal-01287544

HAL Id: hal-01287544

<https://hal.science/hal-01287544>

Submitted on 13 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Modélisation des propriétés radiatives de matrices mésoporeuses de silice Influence de la structuration

S. Lallich^a, V. Grigorova^b, J. Gilles^b, F. Enguehard^c, D. Baillis^a, D. Quenard^d

^a CETHIL, Université de Lyon, CNRS, INSA-Lyon, CETHIL, UMR5008, F-69621, Villeurbanne

^b Saint Gobain Recherche, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93303, Aubervilliers

^c CEA/Le Ripault, BP 16, F-37260 Monts

^d Centre Scientifique et Technique du Btiment, 24 rue Joseph Fourier, F-38400, Saint Martin d'Hères

RESUME:

On se propose d'étudier les propriétés radiatives de matrices mésoporeuses de silice, constituant principal d'une famille de matériaux super-isolants thermiques. Nous avons précédemment montré qu'il était nécessaire de prendre en compte la structuration matérielle pour modéliser les propriétés radiatives en considérant des agrégats fractals supposés représentatifs. Néanmoins, notre méconnaissance sur la structuration du matériau nous pousse à générer un ensemble d'agrégats sensiblement différents et ainsi approfondir la connaissance sur la relation qu'il existe entre structure et propriétés radiatives. Pour finir, nous arrivons à obtenir des résultats très satisfaisant qui devront être vérifiés expérimentalement par la suite.

MOTS-CLES : Silice – Approximation Dipolaire Discrète – Agrégats Fractals – Propriétés Radiatives

1. Introduction

Les super-isolants thermiques microporeux sont le sujet de nombreuses études depuis le milieu des années 1980 [1,2,3]. L'attrait pour ces matériaux nanostructurés provient essentiellement de leurs excellentes propriétés thermiques. En effet, une fois le matériau sous vide primaire, la conductivité thermique total ne vaut que quelques $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les propriétés affichées par ces matériaux peuvent être directement reliées aux matériaux constituants:

- 90% de la fraction volumique solide est composée d'une matrice mésoporeuse à base de silice: cette matrice est constituée par des nanoparticules d'environ 10 nanomètres de diamètre. La matière étant très fragmentée et la tortuosité du chemin de percolation très élevée, le transfert conductif solide est limité autant que possible.
- environ 5% de la fraction volumique solide est constituée de microparticules opacifiantes pour limiter le transfert radiatif.
- et enfin de fibres qui apportent un peu de résistance mécanique au matériau.

Dans les travaux présentés ici, nous nous intéressons au transfert radiatif dans la matrice mésoporeuse seule, sans fibres ni particules opacifiantes. Précédemment, nous avons montré [4,5] qu'il était possible de modéliser de manière satisfaisante de transfert radiatif dans ces matériaux sur une large bande spectrale à la condition *sine qua non* que nous prenions en compte la structuration matérielle de cette matrice de silice. Ces conclusions ne sont pas limitées à un type de silice particulière, puisqu'en utilisant différentes poudres, les conclusions restent invariables. Or actuellement, le manque de connaissance concernant la structuration de ces matériaux reste une limite de la technique de modélisation employée. Pour essayer de se dispenser de ces connaissances, nous voulons savoir quel est l'influence de la structure du matériau sur ses propriétés radiatives. Les principales conclusions de toutes les publications qui s'intéressent à ces silices sont la structuration en agrégats insécables et l'organisation fractale de la matière constituant ces agrégats.

Nous allons donc commencer cet article par un rappel des principaux résultats et de la démarche adoptée. Nous présenterons ensuite l'approximation dipolaire discrète, technique de modélisation utilisée qui nous permet de prendre en compte l'interaction entre un rayonnement électromagnétique incident et un diffuseur de forme quelconque. Comme nous le verrons, cette technique de modélisation se base sur une structure matérielle qui se doit d'être aussi représentative que possible afin que nous puissions calculer les propriétés radiatives de nos matériaux réels. Nous présenterons donc ensuite les données disponibles dans la littérature d'une part et les techniques de modélisation à notre disposition d'autre part. Nous finirons

ensuite en montrant les résultats obtenus pour différentes structurations envisagées et rapprocherons ces résultats de ce qui a été observé expérimentalement.

2. Contexte de cette étude

Précédemment [4,5], nous nous sommes intéressés au comportement radiatif de matrices mésoporeuses de silice. Les échantillons d'étude étaient composés de trois poudres de silice différentes dont les propriétés variaient que ce soit en terme de composition (une poudre utilisée était constituée d'un mélange de silice (84%) et d'alumine (16%)), de propriété hydrophile, de taille de particule ou encore de taille d'agrégats. Le but de cette partie étant juste de résumer les principaux résultats, seuls les spectres obtenus pour la silice Wacker HDK-T30 seront exposés, puisque les conclusions obtenus pour cette silice s'appliquent aussi aux autres types de silices. L'ensemble des échantillons fabriqués ont été caractérisés à l'aide de deux spectromètres sur la plage de longueur d'onde [0.2 μ m; 20 μ m]. Les grandeurs mesurées sont les transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques, c'est-à-dire que nous collectons l'intégralité du signal qui est transmis ou réfléchi par l'échantillon. A partir de ces spectres de transmittance et réflectance, nous sommes capables de remonter aux propriétés radiatives (coefficient d'extinction et albédo) des nos échantillons, moyennant l'hypothèse d'une fonction de phase isotrope, en inversant l'équation du transfert radiatif. Après l'identification des propriétés radiatives des matrices nanoporeuses de silice, la seconde partie concernait la modélisation de leurs propriétés radiatives. Les milieux d'étude étant à priori constitués par des nanoparticules quasi-sphériques de silice, l'utilisation de la théorie de Mie, qui s'intéresse à l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un diffuseur de forme sphérique, semblait s'imposer. Une fois la fraction massique d'eau déterminée et sa prise en compte dans l'indice optique complexe du matériau par la relation de Maxwell-Garnett, les premiers calculs ont été faits avec des diffuseurs de même diamètre que les nanoparticules, soit 9nm. La correspondance entre les spectres expérimentaux et théoriques n'était pas satisfaisante, et ce que l'on considère les spectres d'albédo ou de coefficient d'extinction. La seule solution pour améliorer la correspondance entre les spectres théoriques et expérimentaux a été d'augmenter la taille des diffuseurs. Sur la figure 1, on constate bien que lorsque le diamètre des diffuseurs passe successivement de 9nm, puis 25nm et enfin 40nm, la correspondance est fortement améliorée, même si elle n'est jamais parfaite. En effet, même si on considère des diffuseurs de 40nm :

- le comportement des spectres de coefficient d'extinction expérimentaux n'est pas totalement reproduit pour des longueurs d'onde en deçà de 1 μ m.
- la correspondance entre les spectres d'albédo expérimentaux et théoriques reste assez médiocre au delà de 2 μ m.

Le fait de devoir considérer des diffuseurs de taille assez supérieure au diamètre des nanoparticules d'une part et la différence de comportement des spectres de coefficient d'extinction observable pour des longueur d'onde inférieures à 1 μ m d'autre part, nous ont amené à considérer que les diffuseurs représentatifs dans ces matériaux n'étaient pas les nanoparticules mais des agrégats de nanoparticules, agrégats constitués pendant la fabrication de la silice pyrogénée. Nous nous sommes donc mis en quête d'une méthode qui permette de modéliser l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un diffuseur de forme quelconque. Parmi la multitude de méthode existantes, notre choix s'est porté sur l'approximation dipolaire discrète.

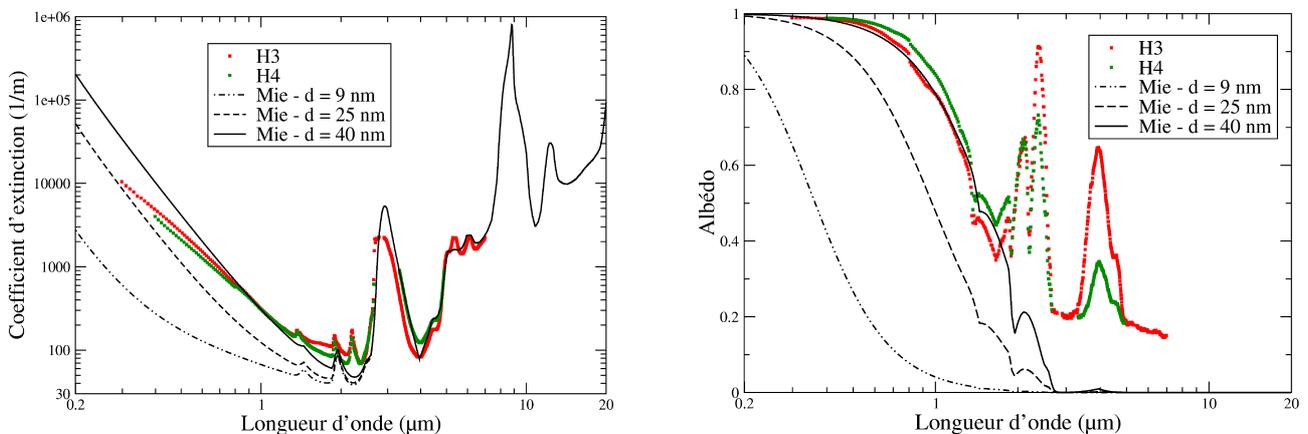


Fig.1: Spectres de coefficient d'extinction et d'albédo obtenus par méthode inverse à partir des échantillons de WACKER HDK-T30 d'une part d'épaisseur 2.0mm (H3) et 5.0mm (H4) et par la théorie de Mie pour différents diamètres de diffuseurs d'autre part.

3. L'approximation dipolaire discrète

L'approximation dipolaire discrète est une technique de modélisation, initialement proposée par [6] puis largement diffusée par [7], qui permet calculer l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un diffuseur de forme quelconque, le diffuseur étant discrétisé par un ensemble de N dipôles oscillants, chaque dipôle interagissant avec les $N-1$ dipôles voisins. Cette approximation est acceptable à la condition que tous les points de l'élément de volume de taille caractéristique d soient excités avec la même phase et la même intensité par l'éclairement incident. Cette condition s'écrit sous la forme suivante:

$$|m| \frac{2\pi}{\lambda} d \leq 1 \quad (1)$$

où m est l'indice de optique complexe du milieu considéré, et λ la longueur d'onde. Cette relation impose un nombre minimal de dipôles afin que les résultats puissent être considérés comme fiables. A chaque dipôle j positionné en \mathbf{r}_j est associée une polarisabilité fonction du volume associé au dipôle d'une part et de l'espèce chimique constituante d'autre part. Une fois le modèle de polarisabilité choisi (nous y reviendrons ensuite), le moment dipolaire du dipôle j , \mathbf{P}_j , peut s'exprimer comme le produit de la polarisabilité et du champ électrique local s'appliquant au dipôle j :

$$\mathbf{P}_j = \alpha_j \mathbf{E}_{\text{ext},j} \quad (2)$$

Le champ local se décompose comme la somme du champ électrique exciteur incident et des contributions des $N-1$ dipôles voisins de j :

$$\mathbf{E}_{\text{ext},j} = \mathbf{E}_{\text{inc},j} + \sum_{k \neq j} \mathbf{E}_{k,j} \quad (3)$$

Le champ électrique en \mathbf{r}_j résultant de la présence du dipôle oscillant en \mathbf{r}_k peut s'écrire [8]:

$$\mathbf{E}_{k,j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp(i k r_{jk})}{r_{jk}} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{P}_k) \times \mathbf{n} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}_k) - \mathbf{P}_k] \left(\frac{1}{r_{jk}^2} - \frac{i k}{r_{jk}} \right) \right\} \quad (4)$$

où $r_{jk} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$ et $\mathbf{n} = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)/r_{jk}$. Le champ électrique généré en j par le dipôle k étant un opérateur linéaire des moments dipolaires \mathbf{P}_k , le problème peut donc se réécrire comme un système de N équations vectorielles:

$$\sum_{k=1}^N \mathbf{A}_{jk} \mathbf{P}_k = \mathbf{E}_{\text{inc},j} \quad (j = 1, \dots, N) \quad (5)$$

On peut réécrire ces N équations comme étant un système d'équation de taille $3N$:

$$\tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{E}}_{\text{inc}} \quad (6)$$

Les inconnus que sont les moment dipolaires \mathbf{P}_j sont obtenus en résolvant l'équation (6) par une technique de gradient conjugué. Ces moments dipolaires connus, on peut calculer les section efficaces de diffusion, d'absorption et d'extinction du diffuseur considéré. Les expressions de ces sections efficaces peuvent être trouvées dans [4]. Une fois les sections efficaces calculées, connaissant la masse volumique de nos matériaux, nous sommes aptes à déterminer leurs propriétés radiatives que sont le coefficient d'extinction et l'albédo de diffusion.

Comme nous l'avons déjà stipuler ci-dessus, à chaque dipôle est assimilée une polarisabilité fonction des espèces chimiques présentes et du volume de matière discrétisé par le dipôle. Dans la littérature, on trouve de nombreux modèles applicables. Essentiellement, on distingue deux types de modèles dans la littérature: la relation de Clausius-Mossotti (et les différents modèles dérivés) d'une part, et la relation dérivée du premier terme de la série de Mie d'autre part. En notant $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, la limitation essentielle de la relation de Clausius-Mossotti est qu'elle n'est rigoureusement exacte que lorsque le produit kd tend vers 0; la dimension caractéristique du volume élémentaire doit donc être infiniment petite devant la longueur d'onde. Afin d'étendre la validité de la relation de Clausius-Mossotti au cas où le produit kd est fini, plusieurs auteurs ont ajouté des termes de correction: on citera par exemple [7,9,10]. Parallèlement à ces travaux dont le but était d'améliorer la précision de la méthode pour des diffuseurs de formes quelconques, d'autres auteurs [11,12,13,14] se sont concentrés sur l'application de l'approximation dipolaire discrète à des agrégats de particules sphériques. La polarisabilité qu'ils utilisent dans ce cas est dérivée du premier terme de la série de Mie, a_1 :

$$\alpha_j = i \frac{6 i \pi \epsilon_0 a_1}{k^3} \quad (7)$$

Cette formulation de la polarisabilité a été démontrée comme étant la plus fiable lorsque chaque particule n'est discrétisée que par un seul dipôle [8,9]. Vu le problème de modélisation auquel nous sommes confrontés (agrégats constitués de particules très petites devant la longueur d'onde), c'est cette formulation qui semble la plus adaptée et que nous utiliserons donc par la suite.

4. Fractalité des nanostructures à base de silice: état de l'art

Nous allons nous intéresser ici à la structuration des silices. Nous allons commencer par exposer les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

Pour commencer, nous allons définir la notion de fractalité. Un agrégat est dit fractal si l'évolution du volume occupé par une partie de l'agrégat en fonction de la distance caractéristique R associée à cette partie peut s'écrire sous la forme suivante :

$$V \propto R^{D_f} \quad (8)$$

où D_f est la dimension fractale associée à l'agrégat considéré.

Plus précisément, on peut relier le nombre de particules primaires N qui constituent l'agrégat à la dimension fractale de l'agrégat en fonction du rayon des particules primaires a , du rayon de giration R_g et du préfacteur k_f :

$$N = k_f \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f} \quad (9)$$

où R_g est défini comme la racine carrée des distances entre chaque sphère constituant l'agrégat et le barycentre de l'agrégat situé en r_0 :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i - r_0)^2 \quad (10)$$

Les agrégats à base de silice sont largement étudiés depuis 1983 [15,16]. Ces études morphologiques ont essentiellement pour but de déterminer les dimensions fractales de ces agrégats et de corrélérer les résultats avec les modèles d'agrégation existants. La liste des travaux cités concerne essentiellement les silices pyrogénées; on citera néanmoins quelques travaux traitant des aérogels lorsque les propriétés des nanoparticules constituant l'aérogel sont proches de celles que nous avons utilisées. Les résultats disponibles dans la littérature étant très disparates (les dimensions fractales que l'on trouve sont typiquement comprises entre 1.7 et 2.7), on classera les travaux par dimension fractale croissante autant que possible. Pour de plus amples informations concernant les autres types de silice (sols, gels, xérogels . . .), on pourra se reporter à [17].

Hamsy et al. [18] se sont intéressés à des aérogels dont la masse volumique est comprise entre 70 kg.m⁻³ et 250 kg.m⁻³ et constitués de nanoparticules dont le diamètre vaut 9.6nm. Il s'avère que la valeur de la dimension fractale, déterminée par la technique de diffusion des neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering ou SANS), est indépendante de la masse volumique de l'échantillon et vaut 1.8. Néanmoins, la masse volumique du matériau a un impact sur la longueur de corrélation de la dimension fractale: plus l'échantillon est dense, plus la longueur de corrélation est faible.

Ehrburger et Jullien [19] ont déterminé par thermoporométrie [20] la dimension fractale d'agrégats d'AEROSIL 200 dispersés dans un solvant (de l'undécane ou de l'eau). Lorsque l'AEROSIL 200 est dispersé dans l'undécane, il se forme un gel de masse volumique 55kg.m⁻³. La taille des pores correspondant au maximum de la distribution de taille est voisine de 100 nm et la dimension fractale a été estimée à 1.77. Lorsque l'undécane est remplacé par de l'eau, la masse volumique du gel augmente jusqu'à devenir voisine de 100kg.m⁻³ et la dimension fractale augmente elle aussi légèrement ($D_f = 1.96$). Ces travaux montrent l'influence du solvant sur le processus d'agrégation entre les agrégats. Les auteurs déduisent que lorsque le solvant est de l'undécane, la probabilité de collage entre particules ou amas est plus élevée (les forces électrostatiques sont écrantées) que lorsque le solvant est de l'eau. Lorsque l'AEROSIL 200 est dispersé dans l'eau, l'augmentation de la dimension fractale et la densification des échantillons traduisent un écrantage partiel des forces électrostatiques.

D'autres auteurs présentent des valeurs similaires de dimension fractale. On citera notamment les travaux de Martin et al. [21] et Hurd et al. [22]. Ces deux études se basent sur trois poudres de silice pyrogénée CAB-O-SIL (M5, EH5 et HS5) dispersées dans de l'eau par sonication. La dimension fractale est déterminée par diffusion de neutrons, par diffusion de la lumière et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Il ressort de leurs études que la dimension fractale est comprise entre 1.8±0.1 et 2.0±0.1 suivant le type de poudre utilisée d'une part et la relation utilisée pour déterminer cette dimension fractale à partir des diagrammes de diffusion expérimentaux.

Deux autres études méritent d'être mentionnées puisqu'elles traitent de silice pyrogénée WAKER HDK-N20, qui est assez semblable à la silice que nous utilisons. Nous constatons que les auteurs trouvent deux dimensions fractales différentes, largement supérieures à celle couramment admise pour les agrégats de silice, et qui valent respectivement 2.28 [23] et 2.6 [24]. Beaucoup d'autres études sont disponibles dans la littérature et peuvent être citées concernant la dimension fractale d'agrégats de silice. Par exemple :

- [25] montrent que quelle que soit la dimension fractale des agrégats de silice Ludox (diamètre des nanoparticules de 22 nm et $D_f = 1.75$ d'après leurs mesures), ces agrégats se réarrangent en un temps qui, suivant le pH de la solution dans laquelle est dispersée la silice, peut varier de quelques minutes à quelques heures pour former des agrégats dont la dimension fractale vaut 2.08 ± 0.05 .
- Les travaux présentés dans [26] concernent les aérogels. Il s'avère que, sur leurs matériaux, quelle que soit la densité de l'aérogel (comprise entre 95 et 356 kg.m^{-3}), la dimension fractale déterminée par la technique de diffusion de neutrons vaut 2.4 ± 0.01 .

Les seuls travaux disponibles dans lesquels des poudres de silice pyrogénée sont caractérisées sous une forme compressée sont les travaux de Freltoft et al. [27]. Dans cette étude, les auteurs se sont intéressés à la dimension fractale d'échantillons à base de CABOSIL M5 et d'ALFASIL. Les études ont été faites en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles. Les résultats obtenus sur leurs échantillons qui ont des masses volumiques semblables à ceux que nous utilisons (300kg.m^{-3}) montrent une dimension fractale voisine de 2.6. On peut noter que la portée de la dimension fractale, est de seulement cinq à six fois le rayon des nanoparticules constituantes.

Les informations, issues de cette étude bibliographique, les plus importantes à retenir sont les suivantes :

- La dispersion des valeurs de dimension fractale, obtenues sur de la silice pyrogénée, que l'on peut trouver dans la littérature est très importante (généralement comprise en 1.75 et 2.6) même si il y a une convergence des valeurs vers 1.8.
- La portée de la structure fractale, ou longueur de corrélation, une fois le matériau compacté est très faible: de deux à quatre fois le diamètre des nanoparticules qui constituent le matériau ; on peut donc s'interroger quant au sens de la dimension fractale pour décrire le matériau.

Pour en finir avec cette étude bibliographique concernant la dimension fractale, on remarquera que les valeurs de dimension fractale qui apparaissent dans la littérature sont presque toutes contenues dans l'intervalle des valeurs de dimension fractale produites par les algorithmes de génération qui seront présentés ultérieurement ci-après.

5. Modélisation des structures fractales

Après avoir fait une revue relativement exhaustive concernant la nature fractale des agrégats à base de silice, nous allons examiner quelles sont les techniques de modélisation à notre disposition pour représenter le plus finement possible les caractéristiques de nos matériaux.

Il existe deux grandes familles d'algorithmes pour générer des agrégats: les algorithmes à base de mouvement balistique pour les particules/amas et les algorithmes à base de mouvement diffusif pour les particules/amas. Le déplacement est qualifié de balistique si les particules sont animées d'un mouvement rectiligne aléatoire. Tant que cette particule ne rencontre pas d'autre particule, elle garde la même trajectoire. Le déplacement est dit diffusif lorsque les particules sont animées d'un mouvement aléatoire sur une distance donnée appelée longueur de diffusion ; cette longueur de diffusion est de l'ordre du diamètre de la particule. Si la particule qui diffuse ne rencontre pas d'autre particule sur une distance égale à la longueur de diffusion, alors la direction de propagation de la particule est redéfini de manière aléatoire. En première approximation, nous avons choisi les algorithmes à base de mouvement diffusif: les agrégats devant être aussi représentatif que possible et étant créés lors de la fabrication de la silice pyrogénée, obtenue par hydrolise de tétrachlorosilane en torche plasma, les algorithmes à base de mouvement balistique semblent peu réalistes. A l'intérieure de cette famille d'algorithme à base de mouvement diffusif, nous pouvons distinguer trois types d'algorithmes:

- l'algorithme de type agrégation cluster-cluster limité par diffusion (*DLCCA*) [28,29] qui conduit à des structures ayant une dimension fractale voisine de 1.8 en trois dimensions.
- l'algorithme de type agrégation particule-cluster limité par diffusion (*DLA*)[30,31] qui permet de générer des structures ayant une dimension fractale voisine de 2.5 en trois dimensions.
- l'algorithme de type agrégation cluster-cluster limité par réaction (*RLCA*)[32,33,34] avec lequel les structures obtenues ont une dimension fractale qui oscille entre 2.03 et 2.1 suivant les auteurs.

Pour plus d'explication concernant le fonctionnement de ces algorithmes, on se reportera à la bibliographie citée ou à [5].

En plus de ces algorithmes, on trouve une autre technique basée sur une distribution pseudo-aléatoire des sphères. On a vu précédemment qu'un agrégat pouvait être dit fractal si le nombre de particules suivait la loi suivante:

$$N = k_f \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f} \quad (11)$$

On voit avec cette expression qu'il existe deux leviers pour faire varier la structure d'un agrégat: on peut jouer sur la valeur de la dimension fractale évidemment, mais aussi sur la valeur du préfacteur k_f . Les algorithmes présentés précédemment conduisent à des couples (k_f, D_f) uniques [35]. Nous avons basé notre étude sur le code développé par Mackowski [36] qui permet de générer des agrégats en leur imposant des valeurs de dimension fractale et de préfacteur. Ce code s'appuie en partie sur les travaux de Filippov et al. [37]. Cet algorithme permet une très grande latitude pour parcourir les valeurs de dimension fractale et de préfacteur. Concernant les valeurs à attribuer à la dimension fractale et au préfacteur, la bibliographie est assez pauvre en ce qui concerne les agrégats à base de silice... Comme on l'a vu dans la partie précédente, concernant la dimension fractale on peut trouver une multitude de valeurs s'étalant entre 1.6 et 2.6. Par contre, les valeurs du préfacteur sont beaucoup plus mystérieuses. En effet, pour les agrégats à base de silice, nous n'avons aucune donnée dans la bibliographie, probablement à cause de la difficulté à obtenir cette valeur expérimentalement.

6. Influence de la structuration sur les propriétés radiatives

Nous avons donc fait varier successivement les deux paramètres que sont la dimension fractale et le préfacteur. Concernant la dimension fractale, la plage de valeurs choisie se situe entre 1.4 et 2.6. Quant au préfacteur, il prend des valeurs comprises entre 1.0 et 2.0. Pour certains couples (k_f, D_f) , les organisations spatiales obtenues ne peuvent pas être qualifiées d'agrégats, ces structures et les résultats obtenus en terme de propriétés radiatives ne sont alors pas présentés. Sur les figures 2 et 3 sont représentés les agrégats pour différentes valeurs des paramètres D_f et k_f . En regardant les agrégats générés pour différents couples (k_f, D_f) , on peut attribuer deux rôles différents à chacun des paramètres : tandis que la dimension fractale contrôle la ramification (plus la dimension fractale est faible, plus l'agrégat est filiforme), le préfacteur semble influencer sur la densité de l'agrégat en augmentant la tortuosité d'une part et en épaississant les différentes ramifications d'autre part.

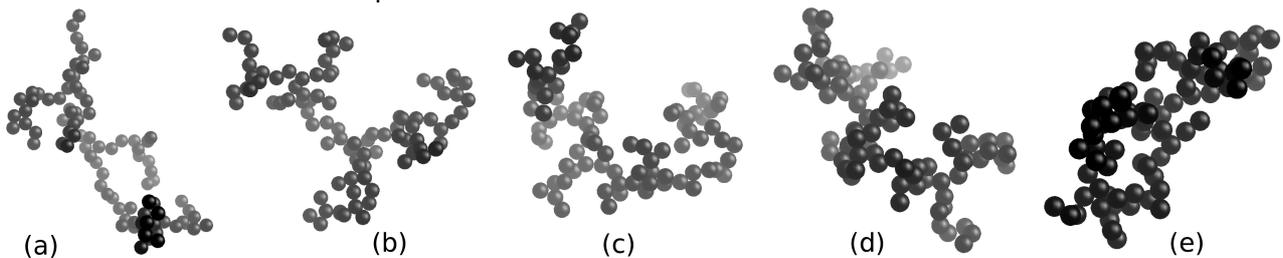


Fig.2: Agrégats constitués de 90 particules, ayant comme point commun une dimension fractale qui vaut $D_f=1.8$. Seule la valeur associée au préfacteur varie : (a) $k_f=1.0$, (b) $k_f=1.2$, (c) $k_f=1.4$, (d) $k_f=1.6$, (e) $k_f=2.0$.

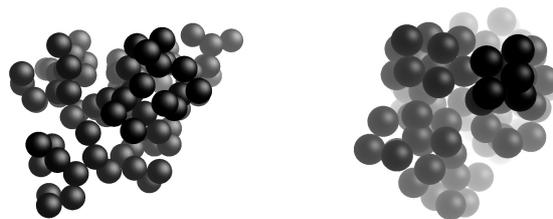


Fig.3: Agrégats constitués de 90 particules, ayant comme point commun une dimension fractale qui vaut $D_f=2.4$. Seule la valeur associée au préfacteur varie : (à gauche) $k_f=1.0$, (à droite) $k_f=2.0$.

Pour l'ensemble de ces agrégats, nous avons calculé les propriétés radiatives d'un milieu équivalent qui serait composé d'agrégats composés de 90 nanoparticules de 9nm, soit le même volume qu'une sphère dense de 40nm (diffuseur considéré représentatif pour la silice Wacker HDKT30 [4]), et obtenus avec un seul couple (k_f, D_f) à l'aide de l'approximation dipolaire discrète. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 4 à 6. La première remarque à faire est que l'on peut s'attendre à une influence de l'agrégation sur la partie des spectres aux basses longueurs d'onde seules. Au-delà de $2\mu\text{m}$, les spectres coïncideront parfaitement avec les spectres de coefficient d'extinction calculés avec la théorie de Mie pour des diffuseurs sphériques. Nous allons maintenant détailler un peu plus les résultats obtenus pour les différentes valeurs de dimensions fractales utilisées.

Les données de la littérature [5] montrent une convergence des résultats obtenus à partir de différentes méthodes (diffusion neutron aux petits angles, diffusion de rayons X aux petits angles) vers une

dimension fractale comprise entre 1.6 et 1.8. Nous ne présenterons donc que les résultats obtenus pour des agrégats générés avec des dimensions fractales réalistes (entre 1.6 et 2.4). Les résultats obtenus pour des agrégats générés avec une dimension fractale de 1.6, respectivement 1.8, sont présentés sur la figure 4, respectivement 5. On constate que quelle que soit la valeur du préfacteur utilisée lorsque la dimension fractale de l'agrégat vaut 1.6, les spectres obtenus à partir des propriétés calculées avec l'approximation dipolaire discrète se superposent correctement avec les spectres expérimentaux. Lorsqu'une dimension fractale de 1.8 est utilisée pour générer les agrégats, on constate qu'il faut garder des valeurs de préfacteur assez faibles (1.0 ou 1.2) pour obtenir une bonne correspondance entre les spectres expérimentaux et théoriques. Lorsque la valeur du préfacteur utilisé pour générer l'agrégat augmente, la concordance entre les spectres théoriques et expérimentaux se détériore légèrement, mais reste somme toute assez satisfaisante. On peut aussi noter que quel que soit le couple (k_f, D_f) utilisé, dans la gamme de longueurs d'onde $[1.6\mu\text{m}; 2.5\mu\text{m}]$, la correspondance entre les spectres théoriques et expérimentaux reste approximative. Cette différence de comportement trouve son fondement à travers le fait:

- que les liaisons silanols Si-OH perturbent fortement le spectre dans cette gamme de longueur sans que je puisse les prendre correctement en compte.
- qu'on se trouve exactement dans la bande spectrale où les deux spectromètres utilisés pour cette étude se recoupent, et donc on peut s'interroger sur l'exactitude des résultats expérimentaux dans cette gamme de longueurs d'onde.

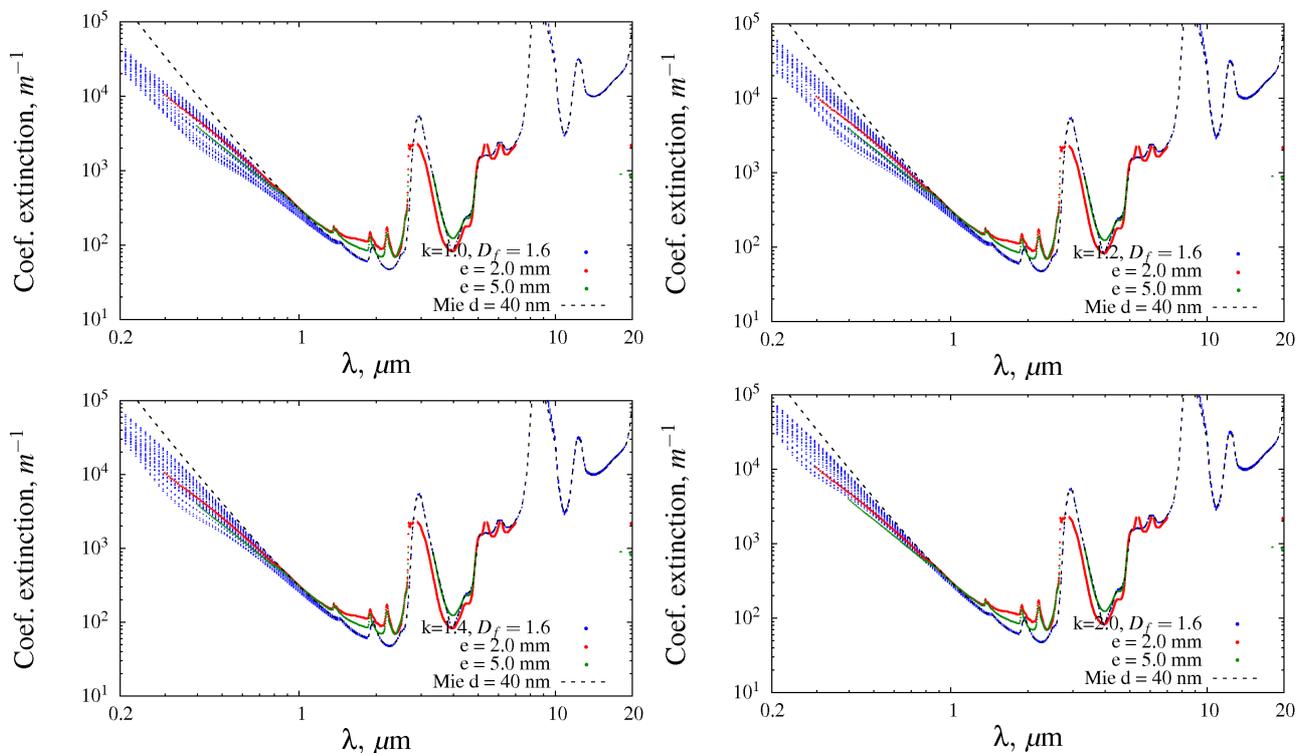


Fig.4: Comparaison des spectres de coefficient d'extinction expérimentaux (échantillons d'épaisseur 2.0mm et 5.0mm) et spectres de coefficient d'extinction de Mie (pointillés) et calculés à partir des propriétés radiatives obtenus à l'aide de l'approximation dipolaire discrète pour des agrégats ayant une dimension fractale de 1.6 et différentes valeurs de préfacteur k_f .

Quant à la figure 6, on constate que la dispersion des valeurs suivant l'angle d'incidence du rayonnement sur l'agrégat est très faible. Ceci est dû à la structuration des agrégats, de forme assez régulières et très compacts par rapport à ceux étudiés jusque là. Lorsque l'on génère un agrégat de dimension fractale 2.4 et de préfacteur 1.0, les résultats obtenus (figure 6 à gauche) sont assez proches des résultats obtenus avec la théorie de Mie, sans toutefois qu'il y ait superposition. Si on compare ce spectre théorique avec les spectres expérimentaux, la concordance est médiocre. On peut clairement affirmer ce que la bibliographie nous avait appris, c'est-à-dire que les agrégats représentatifs n'ont pas une dimension fractale qui vaut 2.4. Si on densifie encore l'agrégat en utilisant une valeur de préfacteur de 2.0 pour générer l'agrégat, on se retrouve avec agrégat très dense de forme quasi-sphérique (représenté figure 3 à droite), et le spectre de coefficient d'extinction vient s'adosser aux résultats de Mie obtenus pour une sphère dense (figure 6 à droite).

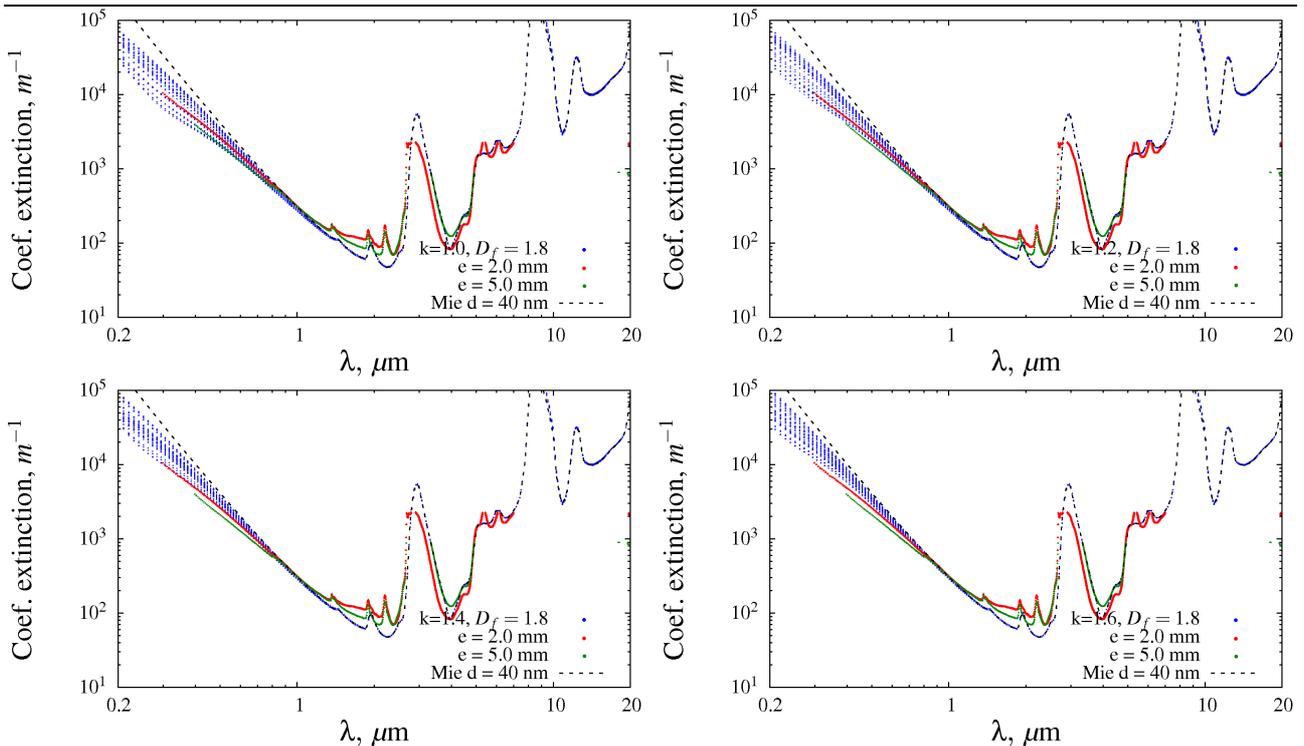


Fig.5: Comparaison des spectres de coefficient d'extinction expérimentaux (échantillons d'épaisseur 2.0mm et 5.0mm) et spectres de coefficient d'extinction de Mie (pointillés) et calculés à partir des propriétés radiatives obtenus à l'aide de l'approximation dipolaire discrète pour des agrégats ayant une dimension fractale de 1.8 et différentes valeurs de préfacteur k_i .

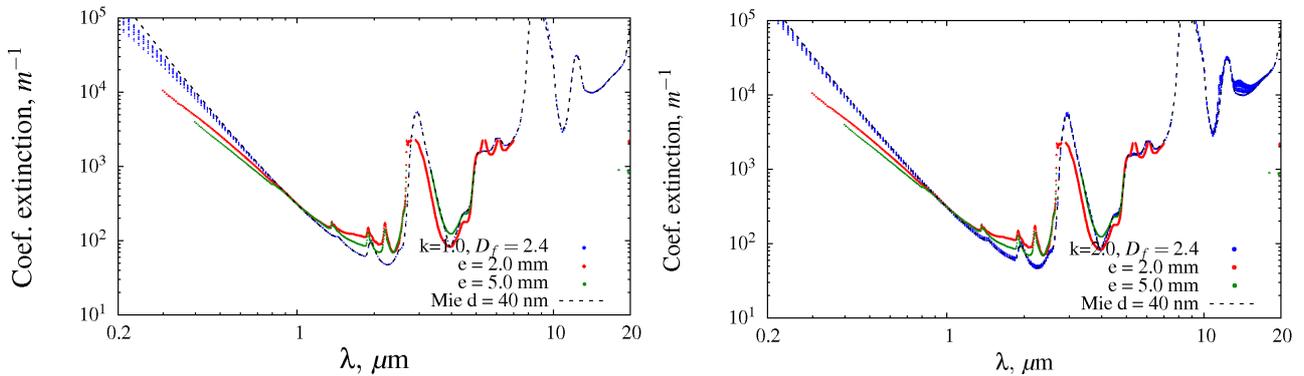


Fig.6: Comparaison des spectres de coefficient d'extinction expérimentaux (échantillons d'épaisseur 2.0mm et 5.0mm) et spectres de coefficient d'extinction de Mie (pointillés) et calculés à partir des propriétés radiatives obtenus à l'aide de l'approximation dipolaire discrète pour des agrégats ayant une dimension fractale de 2.4 et différentes valeurs de préfacteur k_i .

Pour conclure cette partie, j'ai montré que les valeurs de la dimension fractale d'une part, mais aussi du préfacteur d'autre part utilisée pour générer des agrégats représentatifs, ont un impact important sur les spectres de propriétés radiatives calculés à l'aide de l'approximation dipolaire discrète. Dans la bibliographie, en ce qui concerne les valeurs de dimension fractale de ces matériaux à base de silice nanostructurée, la majorité des informations relevées convergent vers une dimension fractale pour ces matériaux aux alentours de 1.7–1.8. De manière plus anecdotique, on trouve des valeurs de dimension fractale qui peuvent se rapprocher de 1.6, ou bien tendre vers 2.1, voire 2.6. Il est intéressant de noter ici que les dimensions fractales pour lesquelles j'obtiens la meilleure correspondance entre les spectres théoriques et expérimentaux valent 1.6 et 1.8, soit les valeurs généralement citées dans la littérature pour ces matériaux, ou en tout cas voisines. Concernant les valeurs attribuées au préfacteur, elles ne se basent sur aucune donnée expérimentale, puisqu'aucune information n'est disponible dans la littérature pour ces silices nanostructurées. Il serait intéressant à plus ou moins long terme de caractériser complètement ces silices pour voir la pertinence des résultats exposés ici. Pour donner du poids aux résultats précédent, on peut citer une étude de Sorensen et Roberts [35] qui a montré que les algorithmes généralement utilisés pour générer des structures à base de silice (algorithmes de type DLCCA) conduisent à une dimension fractale de 1.82 et

à une valeur du préfacteur qui vaut 1.10, soit une valeur intermédiaire aux deux valeurs pour lesquelles j'obtiens les meilleures correspondances entre les spectres théoriques et expérimentaux lorsque j'utilise une dimension fractale qui vaut 1.8.

7. Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes bornés à examiner l'impact que peut avoir la structuration fractal des agrégats sur le comportement radiatif d'un matériau constitué de ces agrégats. Après une présentation des principaux résultats obtenus précédemment et des méthodes que nous avons utilisées, nous avons présenté une étude bibliographique sur les caractéristiques structurales des silices. À l'aide d'un algorithme qui nous a permis de générer des agrégats de dimension fractale et préfacteur connus, nous nous sommes intéressés à l'effet de la structuration du matériau sur les propriétés radiatives calculées à partir de l'approximation dipolaire discrète. Pour ce faire, nous avons balayé une plage assez importante de valeur de dimension fractale et de préfacteur. Il est ressorti que nous avons pu, en conservant une valeur de dimension fractale voisine de ce qui peut être trouvée dans la littérature, obtenir une excellente correspondance entre les spectres de coefficient d'extinction expérimentaux et théoriques. Malheureusement, les valeurs de préfacteur étant absentes de la bibliographie à cause de la difficulté à les obtenir expérimentalement, il nous est impossible à l'heure actuelle d'affirmer que les agrégats utilisés pour les calculs de propriétés radiatives sont conformes à la réalité du matériau. Néanmoins, si il s'avérait que la valeur de préfacteur expérimentale était effectivement comprise entre 1.0 et 1.2, il est intéressant de voir qu'on est capable avec des méthodes beaucoup moins coûteuses que celles usuellement utilisées, d'obtenir une bonne approximation des valeurs de dimension fractale et de préfacteur.

Références:

- [1] D. Büttner et J. Fricke, "Thermal Conductivity of Evacuated Highly Transparent Silica Aerogel", *International Journal of Solar Energy*, **3**(2), pp. 89–94, 1985.
- [2] K. Kamiuto, "Combined Conductive and Radiative Heat Transfer Through Evacuated Silica Aerogel Layers", *International Journal of Solar Energy*, **9**(1), pp. 23–33, 1990.
- [3] U. Heinemann, R. Caps et J. Fricke, "Radiation-Conduction Interaction: An Investigation on Silica Aerogels", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **39**(10), pp. 2115–2130, 1996.
- [4] S. Lallich, F. Enguehard et D. Baillis, "Experimental Determination and Modeling of the Radiative Properties of Silica Nanoporous Matrices", *ASME J. Heat Transfer*, **131**, 82701, 2009.
- [5] S. Lallich, "Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice", PhD thesis, Institut National de Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [6] E. Purcell et C.R. Pennypacker, "Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains", *The Astrophysical Journal*, **186**, pp. 705–714, 1973.
- [7] B.T. Draine, "The Discrete-Dipole Approximation and Its Application to Interstellar Graphite Grains", *The Astrophysical Journal*, **333**, pp. 848–872, 1988.
- [8] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd ed., Wiley, New York, 1999.
- [9] B. T. Draine et J. Goodman, "Beyond Clausius-Mosotti : wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete-dipole approximation", *The Astrophysical Journal*, **405**, p.685–697, 1993
- [10] M. J. Collinge et B. T. Draine, "Discrete-dipole approximation with polarizabilities that account for both finite wavelength and target geometry", *Journal of Optical Society of America A*, **21**(10), p.2023–2028, 2004.
- [11] W. T. Doyle, "Optical properties of suspension of metal spheres", *Phys. Rev. B*, **39**(14), p.9852–9858, 1989.
- [12] C. E. Dungey et C. F. Bohren, "Light scattering by non spherical particles - A refinement to the coupled-dipole method", *Journal of Optical Society of America A*, **8**, p.81–87, 1991.
- [13] H. Okamoto, "Light scattering by clusters : the a1-term method", *Optical Review*, **2**(6), p.407–412, 1995.
- [14] H. Okamoto et Y. Xu, "Light scattering by irregular interplanetary dust particles", *Earth Planets Space*, **50**, p.577–585, 1998.
- [15] D. Avnir et P. Pfeifer. "Fractal dimension in chemistry. an intensive characteristic of surface irregularity", *New Journal of Chemistry*, **7**, p.71–72, 1983.
- [16] P. Pfeifer et D. Avnir. "Chemistry in non-integer dimensions between two and three - i fractal theory of heterogeneous surfaces". *Journal of Chemical Physics*, **79**, p.3558–3565, 1983.
- [17] A. P. Legrand. "The surface properties of silicas", p.83–143, Chapitre 2 - Fractal Characteristics of silica surfaces and aggregates. John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [18] A. Hasmy, M. Foret, J. Pelous et R. Jullien. "Small-angle neutron-scattering investigation of short-range correlations in fractal aerogels: Simulations and experiments". *Physical Review B*, **48**(13), p.9345–9353, 1993.

-
- [19] F. Ehrburger et R. Jullien. "Determination of the fractal dimension of aggregates using the intra-aggregate pore-size distribution". In K. Unger, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, and H. Kral, editors, Characterization of porous solids I, volume 39 of Studies of surface science and catalysis, pages 441–449. Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [20] M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson et C. Eyraud. "A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores : the thermoporometry". *Thermochimica acta*, **21**(1), p.59–88, 1977.
- [21] J. E. Martin, D. W. Schaefer et A. J. Hurd. "Fractal geometry of vapor-phase aggregates". *Physical Review A*, **33**(5), p.3540–3543, 1986.
- [22] A. J. Hurd, D. W. Schaefer et J. E. Martin. "Surface and mass fractals in vaporphase aggregates". *Physical Review A*, **35**(5), p.2361–2364, 1987.
- [23] E. Bugnicourt, J. Galy, J. F. Gérard, F. Boué et H. Barthel. "Structural investigation of pyrogenic silica-epoxy composites : combining small-angle neutron scattering and transmission electron microscopy". *Polymer*, **48**, p.949–958, 2007.
- [24] H. Barthel. "Surface interactions of dimethylsiloxy group-modified fumed silica". *Colloids and Surface A*, **101**, p.217–226, 1995.
- [25] C. Aubert et D. S. Cannell. "Restructuring of colloidal silica aggregates". *Physical Review Letters*, **56**(7), p.738–741, 1986.
- [26] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous et E. Courtens. "Structure and self-similarity of silica aerogels". *Physical Review B*, **37**(11), p.6500–6503, 1988.
- [27] T. Freltoft, J. K. Kjems et S. K. Sinha. "Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering". *Physical Review B*, **33**(1), p.269–275, 1986.
- [28] P. Meakin. "Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion limited aggregation". *Physical Review Letters*, **51**(13), p.1119–1122, 1983.
- [29] M. Kolb, R. Botet et R. Jullien. "Scaling of kinetically growing clusters". *Physical Review Letters*, **51**(13), p.1123–1126, 1983.
- [30] T. A. Witten et L. M. Sander. "Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon". *Physical Review Letters*, **47**(19), p.1400–1403, 1981.
- [31] P. Meakin. "Diffusion-controlled cluster formation in 2-6 dimensional space". *Physical Review A*, **27**(3), p.1495–1507, 1983.
- [32] R. Jullien et M. Kolb. "Hierarchical model for chemically limited cluster-cluster aggregation". *Journal of Physics A*, **17**(12), L639–643, 1984.
- [33] W. D. Brown and R. C. Ball. "Computer simulation of chemically limited aggregation". *Journal of Physics A*, **18**(9), L517–521, 1985.
- [34] P. Meakin. "Reaction-limited cluster-cluster aggregation in dimensionalities 2-10". *Physical Review A*, **38**(9), p.4799–4814, 1988.
- [35] C. M. Sorensen et G. C. Roberts. "The prefactor of fractal aggregates". *Journal of Colloid and Interface Science*, **186**(2), p.447–452, 1997.
- [36] D. W. Mackowski. "A simplified model to predict the effects of aggregation on the absorption properties of soot particles". *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **100**(1-3), p.237–249, 2006. VIII Conference on Electromagnetic and Light Scattering by Nonspherical Particles.
- [37] A. V. Filippov, M. Zurita et D. E. Rosner. "Fractal-like aggregates : Relation between morphology and physical properties". *Journal of Colloid and Interface Science*, **229**(1), p.261–273, 2000.