HAL open science

Apports de l'approximation dipolaire discrète dans la détermination des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice

Sylvain Lallich, Franck Enguehard, Dominique Baillis

To cite this version:

Sylvain Lallich, Franck Enguehard, Dominique Baillis. Apports de l'approximation dipolaire discrète dans la détermination des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice. Congrès Français de Thermique, Jun 2008, Toulouse, France. hal-01287546

HAL Id: hal-01287546

https://hal.science/hal-01287546v1

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.

Apports de l'approximation dipolaire discrète dans la détermination des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice

Sylvain LALLICH[1,2], Franck ENGUEHARD[1,*], Dominique BAILLIS[2]

[1] CEA / Le Ripault, BP 16, F-37260 Monts, France
[2] Centre de Thermique de Lyon, UMR CNRS 5008, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex, France
[*] (auteur correspondant : franck.enguehard@cea.fr)

Résumé - Cette étude a pour but d'améliorer la compréhension du transfert radiatif dans les matrices nanoporeuses de silice. Pour ce faire, après avoir déterminé les propriétés radiatives de ces matrices à partir de mesures optiques combinées à une méthode inverse, on confronte les résultats obtenus à des données issues de calculs prédictifs (théorie de Mie) sur la base d'un modèle de sphères enrobées. Les propriétés radiatives ainsi obtenues ne sont pas satisfaisantes aux basses longueurs d'onde, c'est-à-dire lorsque les effets de structure commencent à se manifester. On choisit donc d'appliquer l'approximation dipolaire discrète sur des agrégats de nanoparticules jugés représentatifs des matrices. La comparaison des résultats obtenus avec cette méthode aux résultats expérimentaux et aux prédictions de la théorie de Mie montre que l'utilisation de l'approximation dipolaire discrète permet une bien meilleure prévision des propriétés radiatives aux faibles longueurs d'onde.

Nomenclature

a_1	1er terme de la série de Mie
a	longueur caractéristique de l'élément de volume discrétisé, m
C	section efficace, m^2
e	épaisseur de l'échantillon, m
E	champ électrique, $V.m^{-1}$
i	i complexe, $(-1)^{1/2}$
k	vecteur d'onde, m^{-1}
m	indice optique complexe
n	indice de réfraction, Re(m)
N	nombre de dipôles
P	moment dipolaire, $C.m$

Indices et exposants :

abs	grandeur relative à l'absorption
ext	grandeur relative à l'extinction
sca	grandeur relative à la diffusion
λ	grandeur monochromatique

Symboles grecs :

α	polarisabilité, $C.m^2.V^{-1}$
ε	permittivité diélectrique relative du matériau
κ	indice d'extinction, Im(m)
λ	longueur d'onde, μm

1. Contexte de l'étude

Les isolants thermiques nanoporeux, largement étudiés au Département Matériaux du CEA / Le Ripault, doivent leur succès à des propriétés d'isolation thermique exceptionnelles : leur conductivité thermique effective est de seulement quelques $mW.m^{-1}.K^{-1}$ lorsqu'ils sont placés sous vide primaire d'air. Ces isolants sont essentiellement constitués d'une matrice nanoporeuse de silice amorphe, de fibres leur conférant quelque tenue mécanique et de particules de taille micrométrique apportant de l'opacité à l'ensemble.

Le travail rapporté ici concerne l'étude du transfert radiatif au sein de ces isolants nanoporeux, et plus précisément au sein de matrices nanoporeuses seules (*i.e.* dépourvues de microparticules et de fibres). Ce travail fait suite à [1], article dans lequel nous avons présenté la méthode inverse qui nous permettait, à partir de caractérisations optiques (transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques) par spectrophotométrie sur la gamme [0,25 µm ; 20 µm], d'obtenir les propriétés radiatives de nos échantillons. Une fois ces propriétés radiatives obtenues, nous avons modélisé

l'interaction entre un rayonnement incident et nos matrices nanoporeuses en utilisant la théorie de Mie, en posant l'hypothèse que les particules sont de diamètre uniforme, enrobées par une fine pellicule d'eau et réparties de manière aléatoire et homogène dans l'espace. De cette première étude est ressorti le fait que, qualitativement, une corrélation acceptable entre les spectres expérimentaux et théoriques pouvait être obtenue aux longueurs d'onde inférieures à 2,0 µm à condition d'introduire un diamètre de diffuseur très supérieur à celui des nanoparticules dans le calcul de Mie (diamètre fourni par le fournisseur de la poudre de silice et vérifié au MET). Au dessus de cette longueur d'onde, le coefficient d'extinction n'est pas sensible au diamètre des diffuseurs dans la gamme de diamètre étudiée (10 nm – 70 nm), mais seulement à la fraction volumique. Néanmoins, même en augmentant le diamètre des diffuseurs, la correspondance restait quantitativement mauvaise dans la zone des basses longueurs d'onde, et ce à cause de la différence de pente entre les résultats expérimentaux et les résultats de Mie en dessous de 1,5 µm (figure 1): l'écart résultant sur le coefficient d'extinction pouvait être supérieur à un ordre de grandeur pour une longueur d'onde de 300 nm. De l'augmentation nécessaire du diamètre du diffuseur pour obtenir une corrélation acceptable entre les résultats expérimentaux et ceux de Mie, nous avons déduit que le diffuseur à considérer n'était pas la nanoparticule, mais un agrégat constitué lors du processus de fabrication de la silice pyrogénée [2] (la figure 2 illustre le fait qu'à la fin du processus de fabrication les nanoparticules isolées n'existent pas de manière isolée mais bien regroupées sous la forme d'agrégats). Quant à la différence de pente observée, nous l'avons associée à des effets dus à la structure de l'agrégat lorsque la longueur d'onde devient du même ordre de grandeur que la taille des agrégats dont la théorie de Mie ne peut rendre compte. Il nous fallait donc une méthode qui nous permette de calculer l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un agrégat: nous avons choisi d'utiliser l'approximation dipolaire discrète.

Après une présentation de cette méthode, nous comparerons les résultats obtenus à des résultats expérimentaux et aux prédictions de la théorie de Mie.

2. Description de l'approximation dipolaire discrète

L'approximation dipolaire discrète [3], ou méthode des dipôles couplés, consiste à discrétiser un objet diffusant en un ensemble de N dipôles électriques rayonnants excités d'une part par l'onde électromagnétique incidente et d'autre part par la présence des $N-1$ dipôles voisins. L'avantage de cette méthode de calcul réside dans son applicabilité à des diffuseurs de formes quelconques.
A chaque dipôle j positionné en $\boldsymbol{r_j}$ est associée une polarisabilité α, fonction du matériau (α est en effet fonction de la permittivité diélectrique relative ε) d'une part et du volume associé au dipôle d'autre part. Le moment dipolaire du dipôle j, $\boldsymbol{P_j}$, s'exprime comme étant le produit de la polarisabilité α_j et du champ électrique $\boldsymbol{E_{loc,j}}$ régnant en j:

$$\mathbf{P_j} = \alpha_j \mathbf{E_{loc,j}} \tag{1}$$

où $\boldsymbol{E_{loc,j}}$ se compose du champ électrique incident $\boldsymbol{E_{inc,j}}$ et des contributions des $N-1$ dipôles voisins de j:

$$\mathbf{E}_{\mathbf{loc,\,j}} = \mathbf{E}_{\mathbf{inc,\,j}} + \sum_{k \neq j} \mathbf{E}_{\mathbf{k,\,j}} \tag{2}$$

Le champ $\boldsymbol{E_{k,j}}$ produit par le dipôle k en j étant un opérateur linéaire de $\boldsymbol{P_k}$, les équations (1) et (2) se réécrivent sous la forme d'un système linéaire complexe de taille $3N$ dont les inconnues sont les moments dipolaires $\boldsymbol{P_j}$. Ce système linéaire complexe est résolu numériquement en utilisant un algorithme de type gradient conjugué. Une fois les moments dipolaires déterminés, on peut calculer pour une polarisation donnée les sections efficaces d'extinction, de diffusion et d'absorption:

$$C_{ext} = \frac{k}{\varepsilon_0 E_0^{\,2}} \sum_{j=1}^{N} \mathrm{Im}\left\{ \boldsymbol{E_j}^{*} \cdot \alpha_j \boldsymbol{P_j} \right\} \tag{3}$$

$$C_{sca} = \frac{k^4}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2 E_0^{\,2}} \int_{4\pi} \sum_{j=1}^{N} \left\| \boldsymbol{n} \times \boldsymbol{P_j} exp\left(-ik\,\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{r_j}\right) \right\|^2 d\Omega \tag{4}$$

$$C_{abs} = \frac{k}{\varepsilon_0 E_0^{\,2}} \left(Im\left(\alpha^{-1}\right) - \frac{k^3}{6\pi\varepsilon_0} \right) \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{P_j} \cdot \boldsymbol{P_j}^* \tag{5}$$

Pour un rayonnement incident non polarisé, les sections efficaces sont les moyennes arithmétiques des sections efficaces obtenues pour deux polarisations orthogonales.

Comme on l'a présenté ci-dessus, l'approximation dipolaire discrète consiste à discrétiser le diffuseur en éléments de volume assimilables à des dipôles oscillants. Cette approximation est acceptable à la condition que tous les points de l'élément de volume soient excités avec la même phase et la même intensité par l'éclairement incident. Cette condition s'écrit sous la forme suivante [3]:

$$|m_\lambda| ka \leq 1 \tag{6}$$

Cette relation impose un nombre minimal de dipôles afin que les résultats puissent être considérés comme fiables.

En ce qui concerne le choix du modèle de polarisabilité, il n'est pas unique. 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.

La limitation essentielle de la relation de Clausius-Mossotti est qu'elle n'est rigoureusement exacte que lorsque le produit *ka* 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 *ka* est fini, plusieurs auteurs ont ajouté des termes de correction: on citera par exemple [3,4,5].

Parallèlement à ces travaux dont le but était d'améliorer la précision de la méthode pour des diffuseurs de formes quelconques, d'autres auteurs [6,7,8,9] 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:

$$\alpha = i\, 6\, \pi\, \varepsilon_0 \frac{a_1}{k^3} \tag{7}$$

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]. Lorsque cette formulation est utilisée, les calculs peuvent être exécutés sur des agrégats de sphères dont le paramètre de taille global avoisine 100 et dont le paramètre de taille de chaque sphère est proche de 1.

Vu le problème de modélisation auquel nous sommes confrontés, c'est cette formulation qui semble la plus adaptée et que nous utiliserons donc par la suite.

L'application de l'approximation dipolaire discrète repose sur une description de l'organisation spatiale de la matière au sein de l'agrégat, et donc nécessite un positionnement des nanoparticules aussi représentatif que possible de la microstructure de la matrice nanoporeuse. L'échelle spatiale d'un agrégat, de l'ordre de la centaine de nm, est telle qu'on n'est pas capable à ce jour d'effectuer de la tomographie sur les échantillons réels. Les seules grandeurs que l'on peut mesurer sur nos matériaux sont des grandeurs d'ensemble: porosité, surface spécifique et dimension fractale. La dimension fractale est caractéristique de la manière dont la masse d'un objet divisé est répartie dans l'espace. Pour les structures à base de nanoparticules de silice pyrogénée, il est couramment admis une valeur voisine de 1,8 [10].

L'algorithme le plus à même de générer ce type de structures est l'algorithme dit «Diffusion Limited Cluster-Cluster Aggregation» (DLCCA) [11,12]. En fixant le nombre de particules à insérer dans un volume donné, en supposant le contact ponctuel entres les particules et en fixant le diamètre des particules, nous obtenons des agrégats dont la surface spécifique, la masse volumique et la dimension fractale sont les mêmes que celles observées expérimentalement. Ces agrégats sont donc considérés comme représentatifs. Une fois ces agrégats constitués, nous calculons l'interaction

entre ces agrégats et un rayonnement électromagnétique suivant différents angles d'incidence en utilisant l'approximation dipolaire discrète. Faisant l'hypothèse que les agrégats diffusent de manière indépendante les uns des autres, lorsque l'on a calculé les différentes sections efficaces, nous calculons le coefficient d'extinction (de diffusion) du milieu homogène équivalent en multipliant la section efficace d'extinction (de diffusion) d'un diffuseur (qui est un agrégat dans le cas présent) par le nombre de diffuseurs par unité de volume. Les résultats obtenus en appliquant l'approximation dipolaire discrète sur ces structures sont présentés ci-après.

3. Résultats de nos calculs – Confrontation aux spectres expérimentaux et à ceux issus de la théorie de Mie

La démarche précédemment exposée a été appliquée à différents échantillons obtenus par compaction de trois poudres à base de silice pyrogénée dont les propriétés sont reportées dans le tableau ci-après. Les échantillons ainsi obtenus avaient les propriétés suivantes: un diamètre de 25,0 mm, une épaisseur comprise entre 2,0 mm et 10,5 mm et une masse volumique de 300±10 kg.m^{-3}.

	Wacker HDK-T30	***Cabot Cab-O-Sil EH5***	***Degussa Aérosil COK84***
Composition	100% SiO_2	100% SiO_2	84% SiO_2, 16% Al_2O_3
Surface spécifique	300 m^2.gr^{-1}	380 m^2.gr^{-1}	180 m^2.gr^{-1}
Taille des agrégats	120 nm	200 - 300 nm	Non communiquée
Taille des nanoparticules	9 nm	7 nm	15 nm

Tableau 1: *Propriétés des différentes poudres de silice pyrogénée utilisées lors de la fabrication des échantillons (données fabricants).*

Les propriétés radiatives de nos divers échantillons ont été déduites de mesures expérimentales selon la procédure exposée en [1], et la théorie de Mie nous a permis d'évaluer le diamètre *D* de la population de particules sphériques nous permettant d'obtenir la meilleure corrélation possible avec les résultats obtenus pour chaque échantillon par méthode inverse. Nous avons donc généré par DLCCA des agrégats de nanoparticules (de diamètre conforme aux données fabricants) contenant des volumes de matière conformes aux quantités de silice renfermées dans des sphères de diamètres *D* (soit un agrégat d'environ 170 nanoparticules de 9 nm pour la HDK-T30, 260 nanoparticules de 7 nm pour la Cab-O-Sil EH5 et environ 30 nanoparticules de 15 nm pour l'Aerosil COK84). Les résultats obtenus sur les différents échantillons sont représentés sur les figures 3, 4 et 5. Y sont reportés les résultats expérimentaux (losanges), ceux obtenus avec la théorie de Mie (traits pointillés) et enfin ceux obtenus avec l'approximation dipolaire discrète (zones grisées). Les zones grisées correspondent aux différentes orientations de l'agrégat par rapport au rayonnement incident. Quel que soit l'échantillon, le paramètre de taille associé à la nanoparticule sur la gamme de longueur d'onde de travail est très inférieur à 1. En ce qui concerne le paramètre de taille de l'agrégat, il est très clairement inférieur à 100. On se trouve donc tout à fait dans le domaine d'application de l'approximation dipolaire discrète.

On constate qu'au dessus de 2,0 µm, la correspondance entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus avec la théorie de Mie ou l'approximation dipolaire discrète est excellente. En dessous de cette longueur d'onde, l'apport de l'approximation dipolaire discrète est très net. Quel que soit le type de silice modélisé, par rapport aux résultats de Mie, les résultats obtenus en utilisant l'approximation dipolaire discrète sont en meilleure adéquation avec les résultats expérimentaux. On constate également que la bande de coefficient d'extinction, liée à l'incidence de l'éclairement, est de largeur différente suivant le type de silice modélisé. Cette différence trouve son explication dans la variété des nombres de nanoparticules constituant les agrégats sur lesquels les calculs sont effectués; on conçoit que plus ce nombre est important, plus l'agrégat va tendre vers une structure isotrope dans les différentes directions de l'espace, et donc plus la variation du coefficient

d'extinction avec d'incidence sera faible. Inversement, plus le nombre de nanoparticules constituant l'agrégat est faible, plus la probabilité est forte qu'il soit anisotrope. Le choix de l'agrégat sur lequel le calcul est fait peut donc avoir un impact conséquent sur les résultats obtenus en terme de dispersion suivant la direction d'incidence de l'éclairement.

4. Conclusion

Les travaux présentés ici ont permis de valider l'interprétation que nous avons émise en [1], à savoir que ce sont les agrégats constitués lors du processus de fabrication de la silice pyrogénée qui doivent être considérés comme étant les diffuseurs et non les nanoparticules. Les améliorations apportées par l'utilisation de l'approximation dipolaire discrète sont indubitables: la prise en compte de la structuration matérielle permet un bien meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Néanmoins, deux points restent encore à approfondir : le spectre d'indice d'extinction κ de la silice qui est très mal connu dans la zone de transparence [0,3 µm; 3,7 µm], et l'influence de la structuration de l'agrégat. Pour donner une idée de l'impact de ces deux paramètres, la figure 6 est le résultat obtenu pour la silice HDK-T30 en imposant un indice d'extinction à la silice dans sa bande de transparence qui soit supérieur à 8.10^{-5} sur un agrégat composé d'une particule de 27 nm de diamètre sur laquelle viennent s'agréger des particules de 9 nm en formant des ramifications. Le seuillage du spectre d'indice d'extinction de la silice, justifié par l'importante présence de liaisons OH, améliore les résultats entre 0,8 et 2,5 µm. Concernant la correspondance entre les résultats issus de l'approximation dipolaire discrète et les résultats expérimentaux, elle est excellente, et ce sur l'ensemble du spectre. On constate que la pente obtenue expérimentalement reliant l'évolution du coefficient d'extinction à la longueur d'onde aux faibles λ est cette fois bien retrouvée.

Références

[1] S. Lallich, F. Enguehard et D. Baillis, Propriétés optiques et radiatives de matrices nanoporeuses de silice, *Congrès Français de Thermique - SFT 07* (Ile des Embiez, France), 2007, 483-488.

[2] Brochure Cabot, *Cab-O-Sil untreated fumed silica – Properties and functions.*

[3] B. T. Draine, The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains, *The Astrophysical Journal*, 333 (1988), 848–872.

[4] 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 (1993), 685–697.

[5] 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 (2004), 2023–2028.

[6] W. T. Doyle, Optical properties of suspension of metal spheres. *Physical review B*, 39-14 (1989), 9852–9858.

[7] 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 (1991), 81–87.

[8] H. Okamoto, Light scattering by clusters : the a1-term method, *Optical Review*, 2-6 (1995), 407-412.

[9] H. Okamoto et Y. Xu, Light scattering by irregular interplanetary dust particles, *Earth Planets Space*, 50 (1998), 577–585.

[10] A. P. Legrand, *The surface properties of silicas*. JohnWiley & Sons, 1998.

[11] P. Meakin, Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation, *Physical Review Letters*, 51-13 (1983), 1119.

[12] M. Kolb, R. Botet et R. Jullien, Scaling of kinetic growing cluster, *Physical Review Letters*, 51-13 (1983),1123.

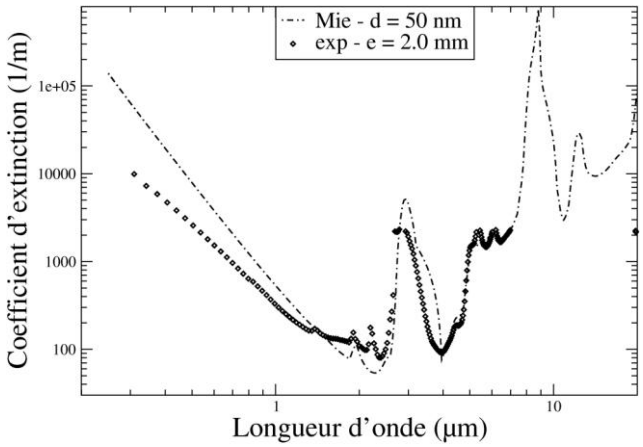

Figure 1: *Comparaison des spectres de coefficient d'extinction obtenus sur la silice HDK-T30 par méthode inverse et avec la théorie de Mie*

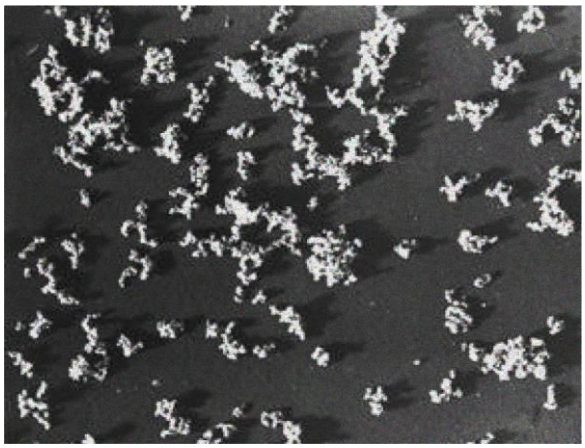

Figure 2: *Photo MET issue de [2] montrant les agrégats de nanoparticules de silice obtenus lors du processus de fabrication de la silice pyrogénée*

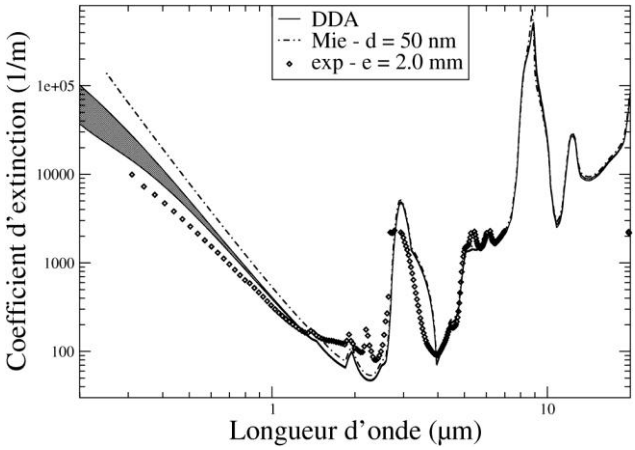

Figure 3: *Comparaison des spectres de coefficient d'extinction obtenus sur la silice HDK-T30*

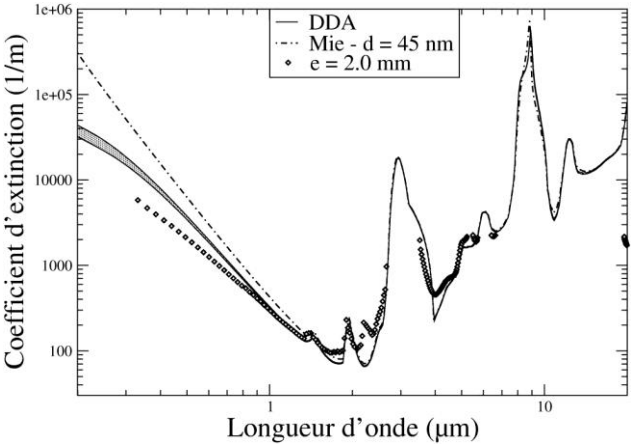

Figure 4: *Comparaison des spectres de coefficient d'extinction obtenus sur la silice Cab-O-Sil EH5*

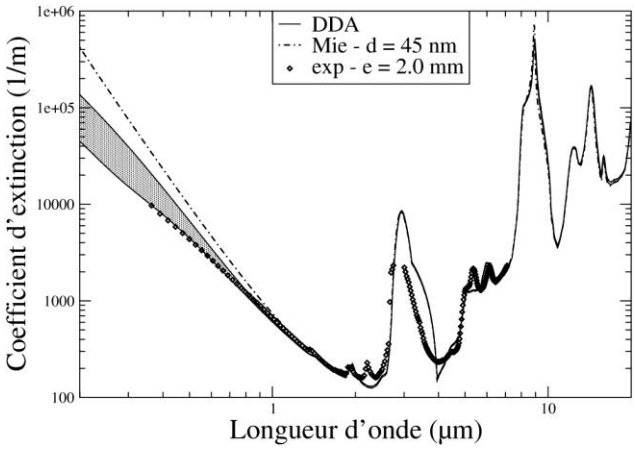

Figure 5: *Comparaison des spectres de coefficient d'extinction obtenus sur la silice Aerosil COK84*

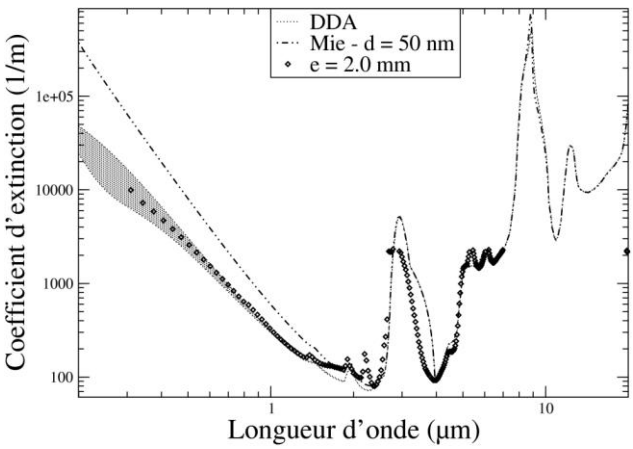

Figure 6: *Comparaison des spectres de coefficient d'extinction obtenus sur la silice HDK-T30 lorsque le coefficient d'absorption de la silice est seuillé à 8.10^{-5} et lorsque l'agrégat est constitué d'une grosse nanoparticule (27 nm) sur laquelle viennent s'agréger des plus petites (9nm), formant des ramifications*