



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **12 juin 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur GUTIÉRREZ Oscar Javier**

Titre de la thèse : « *Propriétés thermophysiques des nanofluides* »

Résumé



L'objectif de cette thèse peut être résumé en deux points : le premier consiste à tester la thermodynamique pour des systèmes loin de la limite thermodynamique, c'est-à-dire lorsque $N \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow \infty$ ne sont pas satisfaits. À cette fin, nous utilisons des simulations de dynamique moléculaire pour un système de 126 molécules d'eau où les interactions inter- et intra-moléculaires sont simulées par des

calculs de DFT et sont contenues dans un volume de quelques nm. Nous proposons également une méthodologie pour confiner des systèmes moléculaires où des conditions isobariques sont simulées avec une meilleure correspondance à la réalité physique. Ce système confiné consiste en un couvercle mobile une description atomistique mobile qui exerce une force constante sur le fluide, similaire à un piston qui confine un fluide en exerçant une pression constante.

Nous mesurons différents paramètres thermophysiques du système de quelques dizaines de molécules d'eau en utilisant principalement des concepts thermodynamiques. Les valeurs que nous obtenons sont généralement de l'ordre de grandeur attendu selon les données expérimentales. Cela nous conduit à conclure que la thermodynamique reste valable même pour des systèmes de quelques dizaines de molécules contenues dans un volume de quelques nm³. En ce qui concerne la méthodologie proposée pour simuler des conditions isobariques en dynamique moléculaire, nous constatons que les densités auxquelles le système s'équilibre correspondent quantitativement aux valeurs expérimentales suivant la

température et la pression imposées dans la simulation. Cela, combiné avec les valeurs des paramètres thermophysiques que nous avons mesurés pour ce petit système d'eau, nous permet de conclure que la méthodologie est efficace pour simuler des conditions isobariques dans les calculs de dynamique moléculaire. Cependant, certains facteurs doivent être améliorés pour rendre la méthode plus efficace du point de vue computationnel.

Le deuxième sujet de la thèse consiste à étudier les propriétés de transport thermique entre des nanoparticules métalliques et un milieu aqueux. Pour cela, nous utilisons principalement des simulations de dynamique moléculaire en utilisant des calculs classiques. Les systèmes moléculaires consistent en des centaines de milliers d'atomes. Plus spécifiquement, nous considérons des nanoparticules de différentes tailles, géométries et mouillages immergées dans un cube d'eau. Nos simulations reproduisent des expériences dans lesquelles des nanoparticules plasmoniques dispersées dans un milieu aqueux sont chauffées par irradiation laser.

En considérant un chauffage modéré de la nanoparticule de sorte qu'il ne génère pas de transition de phase du liquide environnant, nous observons ce qui suit. Le transport de chaleur est plus efficace en réduisant la taille de la nanoparticule, quel que soit le type de mouillage à l'interface nanoparticule-milieu aqueux. Cela est observé en mesurant la conductance thermique interfaciale, qui montre que sa

valeur augmente lorsque le rayon de la nanoparticule diminue. Pour expliquer ce comportement, nous

analysons différents paramètres physiques et observons que le nombre de molécules de fluide voisines des atomes de la nanoparticule proches de l'interface augmente lorsque le diamètre de la nanoparticule

est réduit. Cela se reflète par une énergie potentielle interfaciale de plus en plus faible lorsque la nanoparticule est plus petite, ce qui rend le transfert de chaleur à l'interface plus efficace.

En analysant les modes normaux de vibration des atomes à l'interface, nous observons que la réduction de la taille de la nanoparticule augmente l'amplitude de son spectre et exacerbe les fréquences les plus basses. Étant donné que le spectre des atomes d'oxygène a une plus grande amplitude à des fréquences

plus basses, cela aide à expliquer et à comprendre l'amélioration du transport thermique lorsque les dimensions de la nanoparticule sont réduites en raison d'un meilleur accord entre les modes de vibration.

En calculant le spectre thermique interfacial, nous confirmons que les fréquences les plus basses, < 3.2 THz, dominent le transport thermique à l'interface nanoparticule-milieu aqueux. Nous déterminons également que les modes anharmoniques sont moins pertinents pour le transport thermique lorsque le mouillage nanoparticule-milieu aqueux est plus fort.

D'autre part, en considérant un chauffage de la nanoparticule suffisamment important pour générer une transition de phase du liquide environnant, nous observons ce qui suit. Le phénomène de nucléation-cavitation du fluide dépend fortement du mouillage à l'interface. Par exemple, la température minimale du fluide pour que la cavitation se produise dépend du type de mouillage et elle diminue plus le mouillage est faible. Cette température peut même être inférieure de 100 K à la température spinodale de l'eau lorsque le mouillage est faible. Ce résultat est en contraste avec la croyance

commune selon laquelle le phénomène de cavitation autour des nanoparticules plasmoniques est un phénomène de décomposition spinodale. Nous observons également que la nucléation du fluide qui entoure la nanoparticule est un phénomène lent par rapport au temps typique de diffusion de la chaleur. La nucléation est contrôlée par une diminution de la conductance thermique interfaciale avant la cavitation, ce qui rend le transport thermique entre la nanoparticule et le fluide de moins en moins efficace et nécessite un temps plus long pour atteindre la nucléation.

En étudiant les effets de taille et de géométrie par le phénomène de cavitation, nous constatons qu'ils ont également un rôle important. Il existe une taille minimale de nanoparticule pour qu'il y ait nucléation, qui dépend du type mouillage et du type de fluide. Plus mouillage est forte, plus petite est la nanoparticule pour que le fluide cave. De même, nous montrons que la température minimale pour que la nucléation se produise dépend également de la taille et de la géométrie de la nanoparticule. Enfin, nous montrons qu'il existe différents scénarios en fonction de l'énergie fournie à la nanoparticule. Ces scénarios sont : i) pas de cavitation ni de fragmentation de la nanoparticule, ii) cavitation et fragmentation partielle et iii) cavitation et fragmentation totale. Les valeurs spécifiques auxquelles ces scénarios se produisent dépendent de la géométrie et du mouillage de la nanoparticule.