HAL
open science

Étude des propriétés mécaniques des aérogels de silice : modélisation en dynamique moléculaire

William Gonçalves

▶ **To cite this version:**

William Gonçalves. Étude des propriétés mécaniques des aérogels de silice : modélisation en dynamique moléculaire. Mécanique [physics]. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1227 . tel-01503173

HAL Id: tel-01503173

https://theses.hal.science/tel-01503173

Submitted on 6 Apr 2017

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.

N° d'ordre NNT : 2016LYSE1227

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED162
Mécanique, Energétique, Génie civil et Acoustique

Spécialité de doctorat :
Physique

Soutenue publiquement le 22/11/2016, par :
William Gonçalves

Étude des propriétés mécaniques des aérogels de silice : modélisation en dynamique moléculaire.

Devant le jury composé de :

Ispas Simona, Maître de conférences HDR, Université Montpellier 2	Rapporteur
Coasne Benoit, Directeur de recherche HDR, CNRS	Rapporteur
Rigacci Arnaud, Professeur HDR, Mines Paris Tech	Examinateur
Rodney David, Professeur HDR, Université Lyon 1	Examinateur
Charlaix Elisabeth, Professeur HDR, Université Joseph Fourrier	Examinateur
Foray Geneviève, Maître de conférences HDR, Université Lyon 1	Directrice de thèse
Martin Christophe, Directeur de recherche HDR, CNRS	Co-directeur de thèse
Morthomas Julien, Maître de conférences, Insa lyon	Co-encadrant

Résumé

Les aérogels de silice se classent parmi les matériaux dits superisolants grâce à leurs propriétés thermiques exceptionnelles. Leur très faible conductivité thermique (< 15 mW.m^{-1}.K^{-1}) représente un pouvoir d'isolation convoité par de nombreux secteurs d'activité comme l'isolation thermique du bâtiment, l'aérospatial, le transport, l'emballage, etc.

Ces matériaux amorphes nanostructurés atteignent des taux de porosité supérieurs à 90% et sont architecturés sur plusieurs ordres de grandeur. Leur structure se compose d'un réseau poreux tridimensionnel de silice à l'échelle nanométrique. Celui-ci forme un agrégat de plusieurs centaines de nanomètres qui est lui-même la brique élémentaire d'un second réseau poreux à l'échelle mésoscopique. L'architecture 3D nanométrique imbriquée pores / particules, dont la taille est proche du libre parcours moyen des phonons, est à l'origine des propriétés thermiques exceptionnelles des aérogels de silice, cependant, elle est aussi la source de leurs faibles propriétés mécaniques.

Cette thèse se focalise sur l'étude à l'échelle nanométrique du comportement mécanique des aérogels de silice par dynamique moléculaire. La première partie porte sur le potentiel interatomique utilisé comme paramètre d'entrée des simulations et plus particulièrement sur sa capacité à reproduire les surfaces de silice amorphe. Ce potentiel, développé pour modéliser les propriétés structurales et énergétiques de la silice amorphe dense, démontre une bonne transférabilité quant aux propriétés de surface. Il permet de simuler avec fiabilité des matériaux de grandes surfaces spécifiques avec des temps de calcul acceptables. La seconde partie s'intéresse successivement à la génération de la nanostructure des aérogels, à la caractérisation des textures formées et à l'étude du comportement mécanique. Les résultats montrent l'influence de la vitesse de déformation et des effets de taille sur l'étude du comportement mécanique en traction et en compression. Les propriétés élastiques sont correctement caractérisées et les mécanismes de déformation identifiés. Enfin des agrégats sphériques de l'ordre de la centaine de nanomètres sont générés afin d'étudier leur comportement mécanique sous compression. Les lois de comportement de ces agrégats, comparables en taille à ceux observés expérimentalement, pourront ensuite servir de paramètres d'entrée et nourrir les simulations aux échelles supérieures.

Table des matières

Résumé **i**

Table des matières **iii**

Table des figures **vii**

1 Introduction générale **1**
1.1 Motivations 2
1.1.1 Enjeux économiques et maîtrise de l'énergie 2
1.1.2 Matériaux pour l'isolation thermique du bâtiment 4
1.2 Aérogels de silice 5
1.2.1 Procédé sol-gel 5
1.2.2 Structure multi-échelle 7
1.2.3 Propriétés thermo-mécaniques 9

2 Méthodes de simulation : Dynamique Moléculaire **15**
2.1 Stratégie de modélisation 16
2.2 Méthodes en dynamique moléculaire 17
2.2.1 Equations du mouvement 17
2.2.2 Algorithme de Verlet 18
2.2.3 Théorème du viriel 19
2.2.4 Ensembles statistiques 20
2.3 Potentiels interatomiques pour la silice 21

3 Propriétés de surface de la silice amorphe **25**
3.1 Introduction 26
3.2 Méthodologie des simulations 29
3.2.1 Potentiel BKS et troncation par la méthode de Wolf 29
3.2.2 Analyse de clusters $(SiO_2)_n$ en statique moléculaire 33
3.2.3 Étude des propriétés d'agrégats de silice en dynamique moléculaire 35
3.3 Analyse des clusters 37

3.3.1 Monomère 37
3.3.2 Dimère 37
3.3.3 Trimères 38
3.3.4 Tétramères 38
3.3.5 Discussion sur la stabilité des clusters 39
3.4 Agrégats de silice amorphe 40
3.4.1 Caractérisation énergétique 40
3.4.2 Fonctions de distribution radiale 43
3.4.3 Fonctions de distribution angulaire 45
3.4.4 Distribution de la taille des rings 45
3.5 Le potentiel Wolf BKS pour les grands volumes d'aérogels de silice 47
3.6 Conclusions sur les propriétés de surface de la silice amorphe 48

4 Propriétés mécaniques des aérogels de silice 51
4.1 Introduction 52
4.2 Méthodes 57
4.2.1 Génération de structures nanoporeuses 57
4.2.2 Caractérisations structurales 59
4.2.3 Caractérisations mécaniques 61
4.2.4 Nanofils denses de silice 63
4.3 Caractérisation structurale du système nanoporeux 64
4.3.1 Relaxation de la structure nanoporeuse 64
4.3.2 Dimension fractale 66
4.3.3 Distribution en taille des pores 68
4.3.4 Conclusion sur la caractérisation 69
4.4 Comportement mécanique des aérogels de silice 70
4.4.1 Nanofils denses 70
4.4.2 Comportement hystérétique des aérogels de silice 73
4.4.3 Effet de taille de la boite de simulation 78
4.4.4 Module élastique 80
4.4.5 Comparaison des comportements en traction et compression 82
4.4.6 Mécanismes de déformation lors d'essais en traction uniaxiale 86
4.4.7 Effet du volume de l'échantillon sur la contrainte maximale 89
4.5 Conclusion 90

5 Nanocompression de particules secondaires 93
5.1 Introduction 94
5.2 Méthode 97
5.2.1 Génération de la particule secondaire 97

5.2.2 Essais mécaniques 99
5.3 Résultats 101
5.3.1 Relaxation de la particule 101
5.3.2 Indentation simple effet 103
5.3.3 Indentation double effet 105
5.3.4 Loi de comportement 106
5.4 Discussion et conclusion 108

Conclusion **111**

Références bibliographiques **115**

Table des figures

1.1 Consomation totale de l'énergie par secteur en 2012 sur le territoire français. . . 2

1.2 Répartition des étiquettes « énergie » selon la date de construction. 3

1.3 Schéma représentant l'épaisseur d'isolant nécessaire pour obtenir une résistance thermique surfacique 4 $m^2.K.W^{-1}$, norme requise selon la RT 2012. Figure reprise de la thèse de Noémie Diascorn [1]. 4

1.4 Schéma tiré de l'étude de Feinle et al. [2] représentant l'élaboration des aérogels de silice via le procédé sol-Gel. 5

1.5 Interface liquide-vapeur dans les nanopores lors de l'évaporation du solvant [3]. . 6

1.6 Diagramme d'état d'un solvant quelconque et principe du séchage supercritique. 7

1.7 Les images MET (Microscopie Electronique en Transmission) sont issues de l'étude de Roiban et al. [4]. La figure (a) correspond au réseau nanoporeux constitué de particules primaires denses. La figure (b) représente la particule secondaire dont la taille approxime la centaine de nanomètres. Le réseau nanoporeux de la figure (a) est le cœur de la particule secondaire. 8

1.8 Réseau mésoporeux de particules secondaires. L'image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) est issue de la thèse de Yasmine Masmoudi [5]. 9

1.9 Propriétés mécaniques d'aérogels de silice issues de l'étude de Woignier et al. [6]. Les triangles noirs correspondent à des aérogels issus de solutions à pH neutre et les triangles blancs à pH basique. Les densités des échantillons sont résumées dans le tableau ci dessous. 11

1.10 Transition fragile/ductile observée dans l'étude de Wong et al. [7]. L'unité des densités sur la figure est le $g.cm^{-3}$. 12

2.1 Schéma représentant différentes méthodes de modélisation adaptées à leur échelle de temps et d'espace. L'image est tirée de l'HDR de Michel Perez [8] 16

2.2 Exemple d'un potentiel Lennard-Jones avec ses contributions attractives et répulsives. 22

3.1 Figure issue du modèle Coarse-Grained de Ferreiro et Gelb [9]. L'image (a) correspond à un échantillon sous compression après 40% de déformation, (b) à l'état non-sollicité et (c) à l'échantillon après une traction à 20% de déformation. Les sphères blanches correspondent aux unités du modèle Coarse-Grained. 27
3.2 Tétraèdre de SiO_4. Un ring est défini comme le plus petit chemin fermé d'atomes Si-O consécutifs dans la silice. 28
3.3 Représentation des conditions aux limites périodiques. 31
3.4 Énergies d'interaction entre les atomes de Silicium et d'Oxygène pour le potentiel Wolf BKS tronqué par Carré et al. [10, 11] 33
3.5 Monomère de silice avec une symétrie $D_{\infty h}$ (haut) et dimère avec une symétrie D_{2h} (bas). Les atomes de Silicium et d'Oxygène sont respectivement en rouge et bleu. 34
3.6 Trimères de silice avec des symétries D_{3h} (haut) et D_{2d} (bas). 34
3.7 Tétramères de silice avec des symétries D_{2h} (haut) et C_{2v} (bas). 35
3.8 Vue d'un agrégat de silice amorphe. La zone shell est en bleu alors que le coeur est en violet. Les atomes de la zone de transition ne sont pas représentés sur cette image. N=13824, T= 3000 K 37
3.9 Énergies de liaison pour les potentiels TTAM [12], BKS [13] et Wolf BKS [10]. . 38
3.10 Énergie potentielle $e_{pot}[eV]$ en fonction de $10^4/T[K]$ pour le potentiel Wolf BKS. Le graphique inséré montre la dépendance de l'énergie de surface $\Delta e_{pot} \equiv \frac{E_s}{N}$ avec $N^{-1/3}$, selon l'équation (3.14) à 4300 K, 3400 K et 2750 K. 41
3.11 Énergie de surface par unité de surface pour les deux potentiels BKS. Les barres d'erreur sont calculée à partir des erreurs asymptotiques obtenues des régressions linéaires de la figure 3.10. 42
3.12 Principe de calcul de la fonction de distribution radiale : évaluation du nombre d'atomes de types α, β situés entre r et $r + dr$. Le code couleur sert à différencier les atomes α des atomes β. 43
3.13 Fonctions de distribution radiale $g_{\alpha\beta}(r)$ pour les deux potentiels BKS au coeur de l'agrégat (core) et à sa surface (shell). 44
3.14 Représentations des angles $\widehat{\mathrm{OSiO}}$ et $\widehat{\mathrm{SiOSi}}$ dans une structure tétraédrique de silice. Les atomes en rouge correspondent au Silicium et en bleu à l'Oxygène. . . 45
3.15 Fonctions de distribution angulaire, comparées entre le cœur et la zone shell de l'agrégat avec le BKS original et le Wolf BKS. 46
3.16 Distribution de la taille des rings pour le coeur et la surface (shell) de l'agrégat à 3000 K avec les deux potentiels BKS. 47
3.17 Nano-structure ultra-poreuse (90% de porosité) avec plus de 7.5 millions d'atomes générée avec le potentiel Wolf BKS. 49

4.1 Deux échantillons de silice nanoporeuse générés dans le cadre de l'étude de Murillo et al. [14]. a) échantillon de masse volumique 580 kg.m^{-3} (74% de porosité). b) échantillon de masse volumique de 280 kg.m^{-3} (87% de porosité). 53

4.2 loi puissance du module élastique en fonction de la masse volumique obtenue par Murillo et al. [14]. Les résultats sont comparés aux valeurs expérimentales de Woignier de 1998 [15] et 1987 [16]. 55

4.3 Visualisation de la nanostructure poreuse générée par Lei et al. [17] en dynamique moléculaire avec la méthode de Murillo et al. [14]. Le réseau poreux forme une particule sphérique à l'échelle supérieure. 56

4.4 Génération d'une structure nanoporeuse par la méthode de "Negative pressure rupturing" de Kieffer et al. [18]. L'échantillon final d'aérogel a une masse volumique de 250 kg.m^{-3}, ce qui correspond approximativement à 50 000 atomes. Les couleurs blanche et violette correspondent respectivement aux pores et à la silice. 58

4.5 Échantillon de silice nanoporeuse représentant un volume de 100^3 nm^3 de matériau simulé dont la masse volumique est de 250 kg.m^{-3}. Le carré central représente une coupe dans l'échantillon d'une épaisseur de 20 nm. Le blanc correspond aux porosités et le vert à la reconstruction des surfaces. 59

4.6 Échantillon de silice nanoporeuse de taille 80 nm à une densité de 250 kg.m^{-3}. Les système contient approximativement 3.4 millions d'atomes et sera utilisé pour la caractérisation structurale. 60

4.7 Coupe d'une épaisseur de 1.5 nm de l'échantillon de 80 nm de silice nanoporeuse. À gauche se trouve une visualisation des positions atomiques obtenues en dynamique moléculaire, et à droite, l'équivalent en image 3D de cette même coupe. L'échantillon complet a été converti en image 3D comportant deux phases (noire= matière, blanche= pores). 61

4.8 Vue longitudinale et transversale du nanofil dense de silice. Les dimensions ont été choisies d'après les observations sur les structures nanoporeuses (Fig. 4.5). La coordinence est représentée sur la figure et montre comme prévu des atomes avec peu de voisins en surface. 63

4.9 Evolution de la température et de la pression en fonction du temps lors de la génération des réseaux nanoporeux. 64

4.10 Evolution temporelle de la pression et du volume de l'échantillon de 90 nm lors de la dernière étape de relaxation. 65

4.11 Fonctions de distribution radiale pour les échantillons nanoporeux de silice. . . . 66

4.12 Dimension fractale des échantillons en fonction de leur densité. La surface colorée correspond à un domaine de validité où les résultats de simulation sont comparables aux valeurs expérimentales de Woignier et al. [19]. Les flèches indiquent le léger décalage en densité que devraient subir les valeurs expérimentales pour être correctement comparées avec celles issues des simulations où les pores à l'échelle mésoscopique ne sont pas modélisés. 67

4.13 Distribution en taille des pores à différentes densités pour l'échantillon de 80 nm. 68

4.14 Visualisation du nanofil après 30% de déformation en traction et compression. Le nanofil est sollicité dans l'axe longitudinal et ses extrémités sont reliées par des conditions aux limites périodiques. Le diamètre et la longueur initiale sont respectivement de 4 nm et 10 nm. 71

4.15 Courbe contrainte/déformation de la traction du nanofil dense de silice. Les résultats sont comparés avec celui de Luo et al. [20] pour un nanofil de silice de diamètre 4.5 nm modélisé avec le potentiel Vashishta [21] (vitesse de déformation : $10^9 s^{-1}$). 72

4.16 Courbe contrainte/déformation de la compression du nanofil dense de silice. . . . 73

4.17 Traction à état de contrainte uniaxiale avec charge/décharge sur l'échantillon d'aérogel de 80^3 nm^3 à 300 K. Pour les vitesses de déformation supérieures à 10^8 s^{-1}, l'échantillon subit des effets inertiels dus à des vitesses de sollicitation trop grandes. 74

4.18 Traction uniaxiale à 300 K avec une vitesse de déformation de 10^9 s^{-1}. La porosité est de 90%, 80% et 65% pour les masses volumiques 250 $kg.m^{-3}$, 450 $kg.m^{-3}$ et 780 $kg.m^{-3}$, respectivement. 76

4.19 Modules élastiques mesurés sur les 9 échantillons. La vitesse de déformation est de 10^8 s^{-1}. 78

4.20 Dispersion du module élastique en fonction de la taille de la boite de simulation. 79

4.21 Variation du module élastique en fonction de la densité en échelle logarithmique. Les valeurs expérimentales sont issues de la littérature : Woignier et al. de 1998 [15] et 1987 [16]. 80

4.22 Traction et compression uniaxiale sur l'échantillon de 80 nm à 300 K (250 $kg.m^{-3}$). 83

4.23 Evolution du coefficient de Poisson, ν, en fonction de la déformation lors des essais de traction et compression uniaxiales sur l'échantillon de 80 nm à 300 K (250 $kg.m^{-3}$). 85

4.24 Evolution de la déformation transverse en fonction de la déformation longitudinale lors des essais de traction et compression uniaxiales sur l'échantillon de 80 nm à 300 K (250 $kg.m^{-3}$). 86

4.25 Essai de traction uniaxiale sur l'échantillon de 80 nm avec grande déformation à 300 K. La figure a) montre la courbe contrainte/déformation. Les figures b), c) et d) sont une visualisation de la rupture d'un brin de silice observé lors des essais. 87

4.26 Évolution (en log népérien) de la contrainte maximale mesurée pour chaque échantillon d'aérogel (de 20 à 100 nm) dans les trois directions de l'espace en fonction du volume. Seules les échantillons dont le volume est considéré suffisamment représentatif de la structure nanoporeuse sont utilisés pour obtenir la loi puissance. 89

5.1 Exemple de microstructure générée pour les simulations DEM. Chaque sphère est assimilée à la particule secondaire des aérogels de silice. Leur diamètre mesure approximativement une centaine de nanomètres. Image issue des travaux de la thèse en cours d'Etienne Guesnet (2015-2018, laboratoire SIMaP à Grenoble). . . 94

5.2 Nanocompression d'une nanosphère cristalline de Silicium issue de Gerberich et al [22]. La courbe représente la moyenne de σ_{zz} dans les plans parallèles aux indenteurs pour différentes valeurs de z. La contrainte est maximale sous les deux indenteurs. 96

5.3 Compression de deux nanosphères cristallines de silice de 4 nm de diamètre (Sun et al. [23]). Le graphe donne l'évolution de la force d'indentation F_n en fonction de l'indentation δ_n. La courbe d'indentation est en bon accord avec la théorie de Hertz lorsque les phénomènes d'adhésion (DMT ou JKR) sont pris en compte. . 97

5.4 Schéma représentant la possibilité de garder des clusters d'atomes en surface après la découpe dans le réseau tortueux. 98

5.5 Schéma représentant les deux types d'essais mécaniques. La compression est effectuée avec un seul et deux indenteurs mobiles. 100

5.6 Évolution de l'énergie potentielle par atome de la particule lors de la réduction de température de 300 à 50 K en 200 ps. La seconde partie de la courbe représente la relaxation à cette même température pendant les 200 picosecondes suivantes. . 101

5.7 Particule secondaire générée en dynamique moléculaire avant et après toutes les étapes de relaxation. Les clusters de silice isolés de la structure principale sont en rouge sur l'image a). L'image b) représente la particule après suppression de ces clusters et après la relaxation à 50 K. La particule est prête pour l'essai d'indentation. 102

5.8 Courbes force/déplacement des essais de compression à un seul plan mobile sur la particule secondaire. Les vitesses de déformation sont de 10^8 s^{-1} et 10^7 s^{-1} . . 103

5.9 Vecteurs de déplacement des atomes calculés sur une coupe d'épaisseur 20 nm entre l'instant initial et après un déplacement de l'indenteur de 8 nm pour les deux vitesses de déformation (10^8 s^{-1} et 10^7 s^{-1}). Essai à un plan mobile. . . . 104

5.10 Courbes force/déplacement des essais de compression à double effet sur la particule secondaire. Les vitesses de déformation sont de 10^8 s^{-1} et 10^7 s^{-1}. 106
5.11 Comparaison des courbes force/déplacement de l'essai à deux plans mobiles à 10^7 s^{-1} avec le modèle de Hertz. Dans ce modèle de Hertz, le rayon de la particule est de 40 nm et les module d'Young (115 MPa) et coefficient de poisson (0.2) sont obtenus à partir des résultats du chapitre 4 (échantillon de 80 nm, densité 250 $kg.m^{-3}$). 107

Chapitre 1

Introduction générale

Sommaire

1.1 Motivations **2**

1.1.1 Enjeux économiques et maîtrise de l'énergie 2

1.1.2 Matériaux pour l'isolation thermique du bâtiment 4

1.2 Aérogels de silice **5**

1.2.1 Procédé sol-gel 5

1.2.2 Structure multi-échelle 7

1.2.3 Propriétés thermo-mécaniques 9

1.1 Motivations

1.1.1 Enjeux économiques et maîtrise de l'énergie

Le début des années 70 a été marqué par le premier choc pétrolier de l'Histoire. À cette époque, le prix du baril de pétrole est multiplié par quatre dans les capitales occidentales. L'économie des pays industrialisés en est grandement impactée et des économies d'énergie s'imposent. C'est alors que les esprits évoluent et la maîtrise de l'énergie devient une préoccupation forte pour des raisons économiques et environnementales. La signature du protocole de Kyoto en 1997 marque une volonté planétaire de réduire l'émission de gaz à effets de serre. Cette stratégie implique de diminuer la consommation d'énergies fossiles au profit du développement des énergies renouvelables. Au vu de l'apport réduit que représentent les énergies vertes aujourd'hui, il est nécessaire de diminuer la consommation globale de l'énergie.

D'après les données du Service de l'Observation et des Statistiques (SOeS) du ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, le secteur résidentiel représente en 2012 30% de la consommation totale d'énergie en France (Fig. 1.1). Au niveau européen le constat est identique [24]. C'est le secteur avec celui des transports qui détient la consommation la plus élevée. Plusieurs études indiquent que pour infléchir notablement la courbe de consommation énergétique, la rénovation des bâtiments existants et plus particulièrement de leur enveloppe est la seule voie pertinente [25, 26, 27]. D'après l'article 4 de la loi Grenelle 1, la Réglementation Thermique (RT) 2012 impose la limitation de la consommation d'énergie des bâtiments neufs français à un maximum de 50 kWhep.m^{-2}.an^{-1} [1]. Cette valeur correspond à des bâtiments dits de classe A selon la répartition des étiquettes "énergie". Les logements appartenant à cette

1. L'indice "ep" des kWh signifie "énergie primaire". C'est l'énergie brute utilisée avant toute transformation (bois, charbon, pétrole, uranium, etc ...)

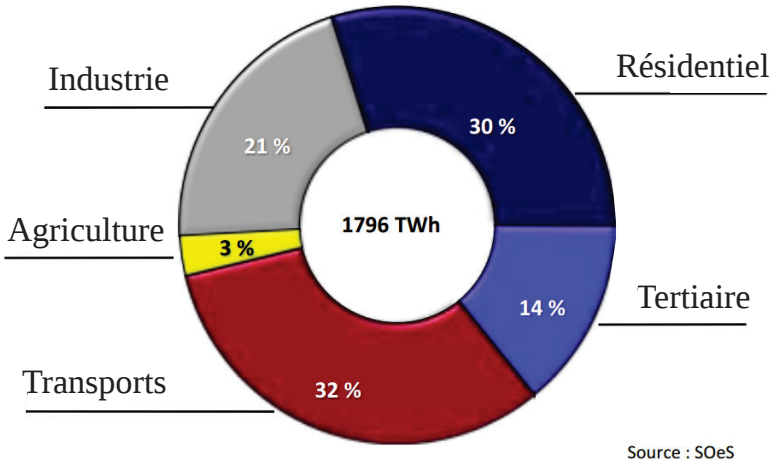


Figure 1.1 – Consomation totale de l'énergie par secteur en 2012 sur le territoire français.

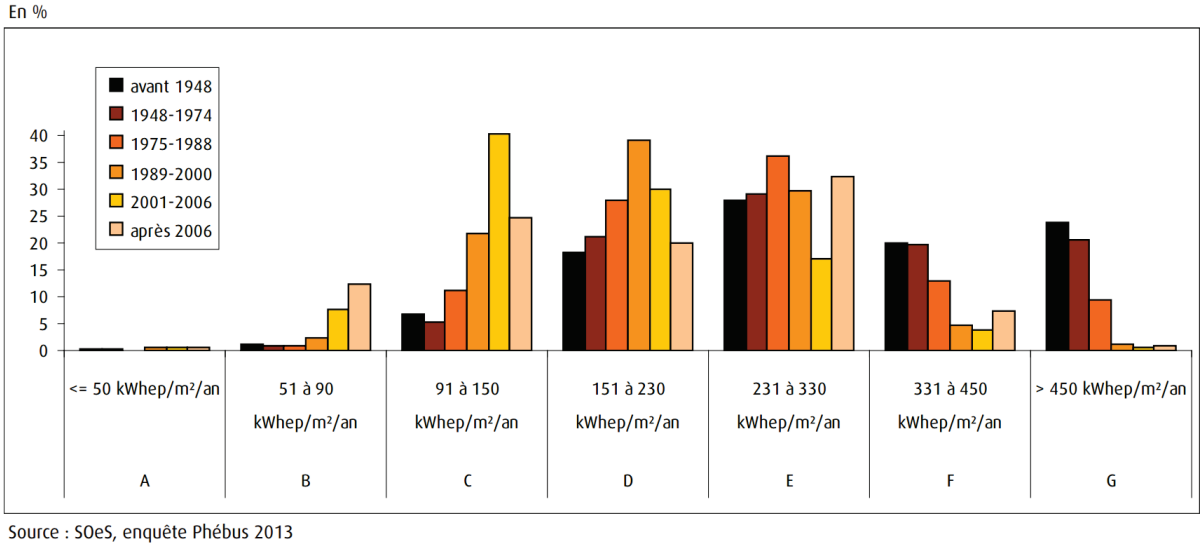


FIGURE 1.2 – Répartition des étiquettes « énergie » selon la date de construction.

catégorie A, conformes aux nouvelles normes de la RT 2012, représentent seulement 0.3% des logements totaux en France, dont un peu plus du double dans les logements construits à partir des année 90. Sur la figure 1.2 est présentée la répartition de ces étiquettes "énergie" selon la date de construction du bâti d'après la source SOeS. Cette même source indique que plus de la moitié (53.6%) du parc des résidences principales en France métropolitaine possède une étiquette énergétique D ou E ce qui correspond à une consommation comprise entre 151 et 330 kWhep.m^{-2}.an^{-1}.

D'après l'SOeS, 84.3% des bâtiments en 2012 sont associés une étiquette "énergie" supérieure ou égale à D ($>$ 151 kWhep.m^{-2}.an^{-1}). Une rénovation thermique des logements correspondant à ces catégories pourrait représenter une diminution de la consommation d'énergie à l'échelle nationale conséquente mais aussi la création d'emplois associée à ces travaux. Cependant, ce pourcentage élevé de bâtiments à rénover impose de disposer d'un tonnage conséquent d'isolants thermiques.

L'augmentation du prix de l'immobilier tant en locatif qu'en foncier que subit la France depuis le début des années 2000 couplée à la rénovation thermique nécessaire de l'ensemble des logements implique le besoin de développer rapidement de nouveaux systèmes isolants performants, mais aussi les composants qui les caractérisent et les matières premières associées. Ces systèmes isolants ont un cahier des charges complexe : efficacité thermique synonyme d'épaisseur réduite mais aussi propriétés fonctionnelles habituelles telles que mécanique et durabilité. En effet, dans le bâtiment comme dans beaucoup d'applications industrielles, la présence de l'isolant conduit a surdimensionner le système ou à diminuer la surface fonctionnelle du produit. Dans le cas des logements, des matériaux isolants épais entrainent une diminution de la surface habitable et donc une dévalorisation du patrimoine immobilier.

1.1.2 Matériaux pour l'isolation thermique du bâtiment

Dans le cas d'une paroi plane d'épaisseur e, la résistance thermique de conduction R s'exprime par :

$$R = \frac{e}{\lambda\ S} \tag{1.1}$$

où e s'exprime en m, λ est la conductivité thermique du matériau constituant la paroi (en W.m^{-1}.K^{-1}) et S la surface plane (en m^{-2}) perpendiculaire au flux thermique. Prenons deux matériaux différents avec des conductivités thermiques λ_1 et λ_2 où $\lambda_1 = 2\ \lambda_2$, c'est à dire que le second matériau est un isolant thermique deux fois plus performant. Il faudrait, pour garantir une même résistance thermique du premier matériau, une épaisseur deux fois plus importante que le second matériau. Dans un contexte économique où l'on doit réduire grandement la perte d'énergie dans les logements tout en gardant une surface habitable constante (voir sous section précédente), l'équation (1.1) montre l'importance des matériaux à très basse conductivité thermique dits "superisolants". Les matériaux conventionnels utilisés pour l'isolation thermique dans le bâtiment comme la laine de verre ont une conductivité thermique comprise entre 0.030 et 0.045 W.m^{-1}.K^{-1}. Les matériaux considérés comme "superisolants" atteignent des conductivités inférieures à 0.020 W.m^{-1}.K^{-1}.

La figure 1.3 est un schéma représentant l'épaisseur nécessaire de plusieurs isolants thermiques conventionnels ou avancés afin d'obtenir une résistance thermique surfacique de 4 m^2.K.W^{-1}. C'est la valeur requise pour une conformité à la RT 2012. Selon la figure 1.3, le composant utilisé dans les systèmes les plus performants est le Panneau d'Isolation sous Vide (PIV). Le cœur du PIV est à majorité constitué de silice nanoporeuse mise sous vide afin de limiter la conduction thermique par la phase gazeuse. Le matériau aérogel de silice représente la deuxième technologie isolante la plus performante. C'est également un type de silice nanoporeuse mais qui n'est pas sous vide contrairement aux PIV. L'aérogel de silice est connu comme étant le seul matériau

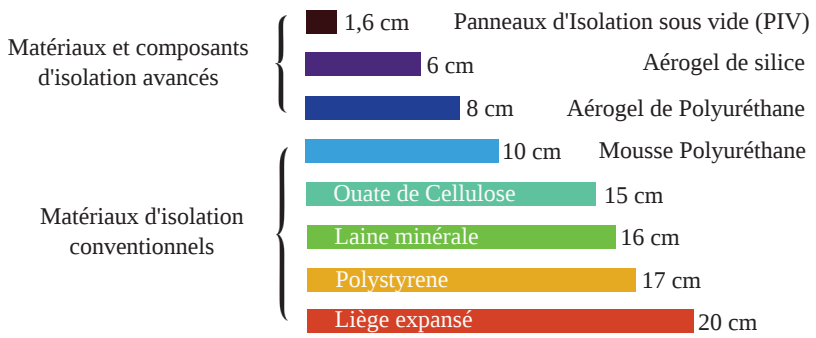


FIGURE 1.3 – Schéma représentant l'épaisseur d'isolant nécessaire pour obtenir une résistance thermique surfacique 4 m^2.K.W^{-1}, norme requise selon la RT 2012. Figure reprise de la thèse de Noémie Diascorn [1].

"superisolant" thermique à la fois solide et transparent.

Ces matériaux et composants d'isolation avancés peinent encore à entrer sur le marché de l'isolation thermique du bâtiment par leur coût de production, la difficulté de leur mise en place et leur longévité. Cette thèse va se concentrer uniquement sur les aérogels de silice. Le but est de créer une démarche permettant de lever progressivement les verrous scientifiques constituant un frein à l'entrée de ces matériaux sur le marché de l'isolation thermique du bâtiment.

Nous avons démontré les enjeux sociétaux et scientifiques liés au développement de surperisolants à base d'aérogel, la section suivante présente le matériau et la démarche scientifique qui guidera les différents chapitres de cette thèse.

1.2 Aérogels de silice

1.2.1 Procédé sol-gel

Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui ont vu le jour dans les années 30 avec les travaux de Kistler [28]. Leur élaboration s'effectue via un procédé sol-gel, qui est une méthode d'élaboration de chimie en solution. L'état initial du sol-gel est une solution contenant un précurseur chimique, celui-ci est différent selon le matériau que l'on veut élaborer. Beaucoup

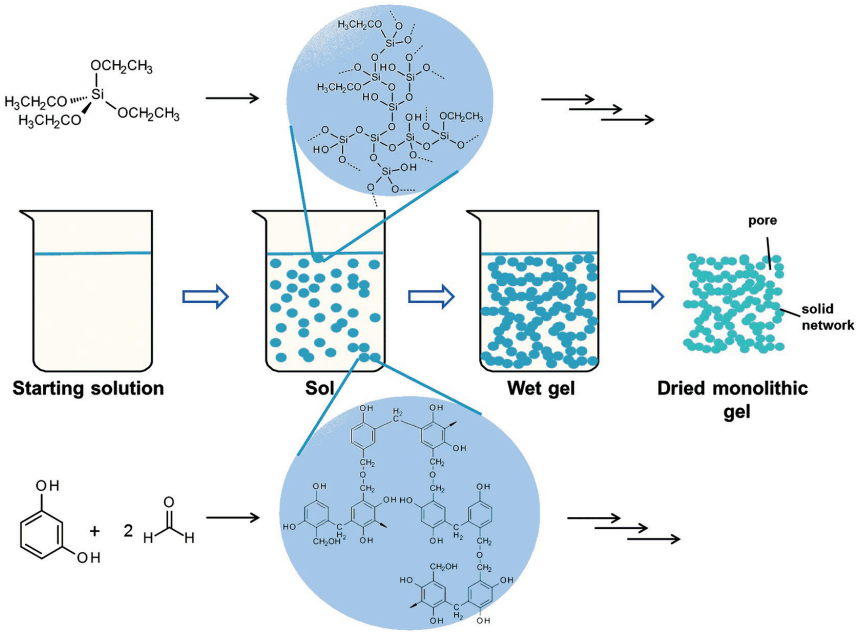


FIGURE 1.4 – Schéma tiré de l'étude de Feinle et al. [2] représentant l'élaboration des aérogels de silice via le procédé sol-Gel.

de paramètres du procédé sol-gel influencent la structure finale de l'aérogel comme l'acidité et la température du solvant, la nature du précurseur, le taux d'hydrolyse et la présence/absence d'un catalyseur. La figure 1.4 est un schéma représentant un exemple de réaction sol-gel utilisant le polydiéthylsiloxane ($[Si\text{-}(OCH_2CH_3)_2\text{-}O]_n$) comme précurseur. Lorsque le processus de polycondensation s'enclenche, un réseau tortueux et solide de silice se forme à l'intérieur de la solution. Ensuite un procédé de vieillissement ou maturation contrôlée permet d'obtenir un gel entièrement percolé en présence de solvant.

Lorsque le gel est obtenu, une étape de séchage est nécessaire pour extraire le solvant contenu à l'intérieur des pores du matériau. Deux types de séchage vont mener à deux matériaux différents.

Séchage évaporatif :

Dans les conditions conventionnelles de séchage, le liquide encore contenu dans les pores s'évapore passant d'un état liquide à un état gazeux. Au cours de l'évaporation du liquide, des forces dues aux tensions superficielles apparaissent au niveau des interfaces liquide-vapeur. La pression capillaire P_{cap} (en N.m^{-2}) peut être calculée par la loi de Laplace :

$$P_{cap} = -\frac{2\ \gamma_{lv}\ cos\theta}{r} \tag{1.2}$$

où γ_{lv} est la tension de surface du liquide (en N.m^{-1}), θ est l'angle de contact solide-liquide au niveau de la paroi et r (en m) le rayon du pore. Ces pressions capillaires (Fig. 1.5) augmentent lorsque le rayon du pore tend vers zéro. Elles sont donc très importantes dans les cas des aérogels de silice qui possèdent des pores nanométriques. Les contraintes mécaniques liées au séchage provoquent des fractures dans le réseau solide [29] ainsi qu'une densification. Le matériau résultant fragilisé et densifié s'appelle un xérogel de silice. Il est possible par des substitutions d'hydrophobants en surface, de conserver le réseau nanoporeux, les matériaux ainsi obtenus sont appelés aérogels non supercritiques ou ambiants par abus de langage.

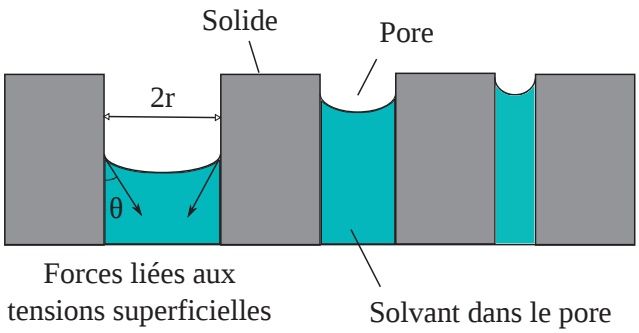


FIGURE 1.5 – Interface liquide-vapeur dans les nanopores lors de l'évaporation du solvant [3].

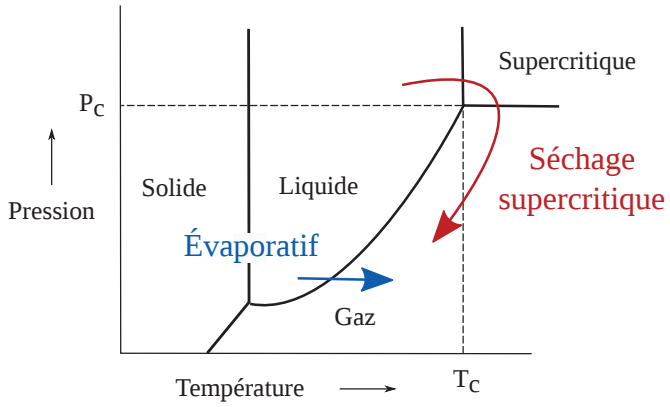


FIGURE 1.6 – Diagramme d'état d'un solvant quelconque et principe du séchage supercritique.

Séchage en conditions supercritiques :

Le principe de ce séchage est de s'affranchir des effets capillaires dûs à l'évaporation du solvant. Le gel est placé dans un environnement clos dans les conditions supercritiques du solvant, c'est à dire au délà de sa température critique (T_c) et pression critique (P_c) (voir figure 1.6). Dans ces conditions la tension superficielle du fluide supercritique s'annule [30] ce qui provoque une absence des pressions capillaires. Le matériau résultant conserve l'ensemble du réseau nanostructuré du gel, il est monolithique et transparent, c'est un aérogel.

Dans cette thèse, l'attention sera portée sur les aérogels de silice qui n'ont pas subi de dommages liés à l'extraction du solvant. Le réseau solide et tortueux de silice obtenu par le procédé sol-gel possède une architecture peu conventionnelle, la sous-section suivante a pour but de présenter la structure des aérogels de silice.

1.2.2 Structure multi-échelle

Avant de discuter des propriétés thermo-mécaniques des aérogels de silice, il est important d'avoir un aperçu sur la structure de ce matériau qui est architecturée sur plusieurs échelles. C'est aussi l'occasion de définir le vocabulaire qui sera utilisé tout au long de la thèse. Ce vocabulaire peut porter à confusion dans les études transverses car chaque domaine (synthèse, matériau, mécanique, modélisation) utilise son propre référentiel. La sensibilité que montre la structure finale des aérogels en fonction des conditions expérimentales du procédé sol-gel implique une grande diversité des résultats dans la littérature. Les micrographies suivantes correspondent à des échantillons provenant de deux sources littéraires différentes. Ils ont donc été préparés dans des conditions expérimentales propres à chacune de ces sources. Les micrographies choisies sont représentatives de chaque échelle bien que des structures différentes peuvent être trouvées dans la littérature. Le choix des images a également été motivé par une volonté de garder une cohérence entre les échelles.

Réseau nanoporeux :

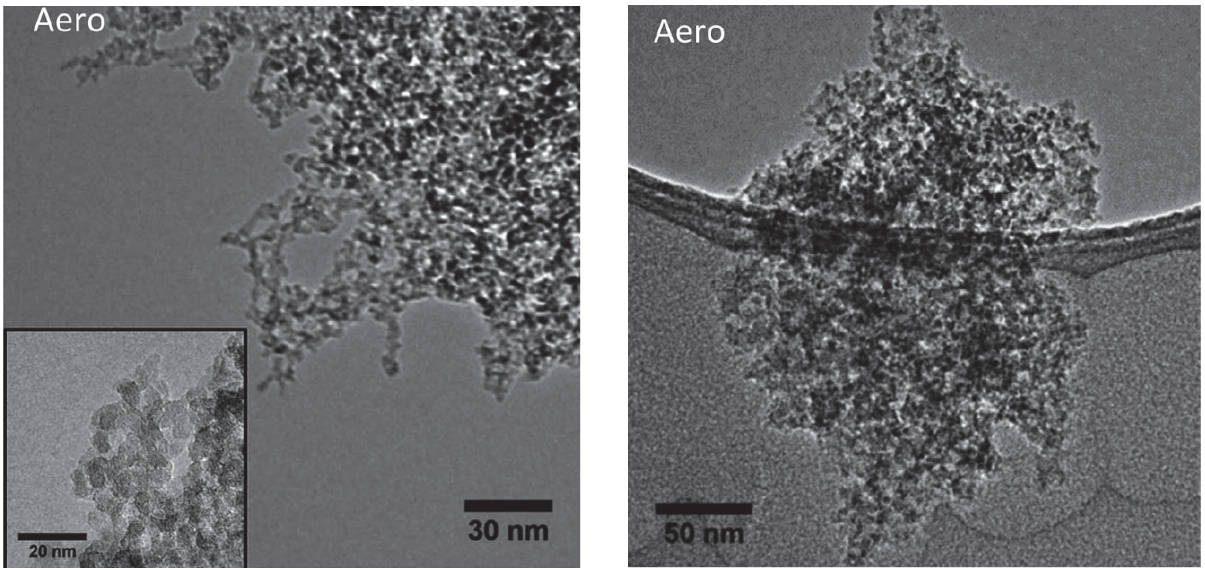
À l'échelle nanométrique, la silice forme un réseau tortueux tri-dimensionnel (Fig. 1.7a) généralement interprété comme un assemblage de particules primaires denses (insertion dans la figure 1.7a). La taille de ces particules primaires peut varier selon les conditions du procédé sol-gel. Leur diamètre est généralement compris entre 3 et 7 nm [31]. La taille des pores à cette échelle suit une distribution normale centrée autour de la dizaine de nanomètres [4, 31, 32, 33, 34, 35] (voir plusieurs dizaines de nm).Ce réseau nanoporeux constitue la première architecture des aérogels.

Particule secondaire :

À une échelle supérieure, le réseau nanoporeux forme un agrégat de géométrie approximativement sphérique que l'on appellera "particule secondaire" (Fig. 1.7b). Cette particule possède une taille de l'ordre de la centaine de nanomètres [4]. Le cœur de cette particule possède donc les mêmes caractéristiques que le réseau nanoporeux.

Réseau mésoporeux :

Les particules secondaires forment un second réseau poreux à l'échelle mésoscopique (Fig. 1.8). La distribution en taille des pores des aérogels est bimodale. En effet, Elle comprend un pic cen-



(a) Réseau nanoporeux (b) Particule secondaire

Figure 1.7 – Les images MET (Microscopie Electronique en Transmission) sont issues de l'étude de Roiban et al. [4]. La figure (a) correspond au réseau nanoporeux constitué de particules primaires denses. La figure (b) représente la particule secondaire dont la taille approxime la centaine de nanomètres. Le réseau nanoporeux de la figure (a) est le cœur de la particule secondaire.

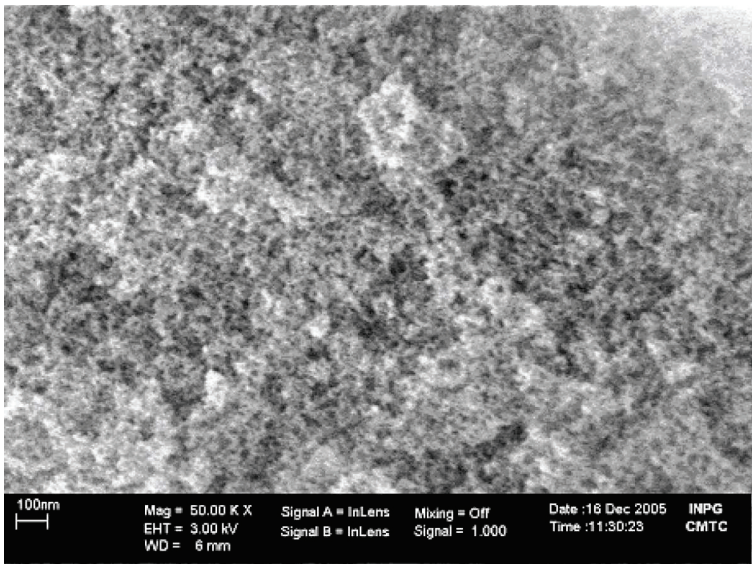


FIGURE 1.8 – Réseau mésoporeux de particules secondaires. L'image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) est issue de la thèse de Yasmine Masmoudi [5].

tré autour de la dizaine de nanomètres qui correspond à la porosité du réseau nanoporeux et un second pic généralement plus dispersif, prenant des valeurs de quelques dizaines de nanomètres à la centaine de nanomètres [33, 36].

Cette structure sur deux échelles est caractéristique des aérogels monolithiques, non fissurés. C'est le matériau directement issu du procédé sol-gel. Il existe aussi des composites d'aérogels liantés au niveaux des grains micrométriques [31]. Cependant, cette thèse portera uniquement sur le monolithe d'aérogel. Elle se focalisera spécifiquement sur le matériau comprenant les réseaux nanoporeux et mésoporeux.

1.2.3 Propriétés thermo-mécaniques

Transferts de chaleur dans les aérogels :

Les aérogels de silice sont essentiellement connus pour leur propriétés thermiques exceptionnelles. Leur conductivité thermique est inférieure à celle de l'air sec statique à pression et température ambiante (< 0.020 W.m^{-1}.K^{-1}). Ceci est principalement lié à la faible densité et à la grande tortuosité de leur structure nanoporeuse.

Les trois phénomènes qui peuvent contribuer aux transferts de chaleur sont la convection, la conduction et le rayonnement. Dans les aérogels de silice, la nature nanoporeuse de la structure empêche les transferts convectifs. En effet lorsque le nombre de Rayleigh est inférieur à 40, ce

qui est le cas pour un matériau nanoporeux, les transports convectifs deviennent négligeables par rapport aux transports conductifs [37].

Les phénomènes de conduction font intervenir à la fois la phase solide (silice) et la phase gazeuse (air). La conductivité thermique de l'air (0.025 $W.m^{-1}.K^{-1}$) est très faible par rapport à celle de la silice (1.3 $W.m^{-1}.K^{-1}$) dans des conditions de pression atmosphérique et température ambiante [38]. Les molécules d'air, en grande présence dans les aérogels à cause de leur taux de porosité élevé, sont confinées dans les pores dont la taille est inférieure à leur libre parcours moyen ($\approx$ 70 nm). Ce phénomène quantifié par la loi de Knüdsen [39], contribue grandement à limiter les transferts de chaleur conductifs dans les aérogels. Par ailleurs, la taille nanométrique des particules primaires entrave la conduction solide qui s'effectue par l'intermédiaire des phonons. Celle-ci peut en être réduite jusqu'à trois ordres de grandeurs [40].

À température ambiante, les transferts de chaleur par rayonnement sont également négligeables. À plus hautes températures, ils peuvent devenir significatifs et augmenter la conductivité thermique des aérogels de silice, compromettant ainsi leur propriété isolante.

Les propriétés thermiques des aérogels de silice sont donc principalement le résultat de la conjonction d'un grand taux de porosité et d'une structure nanoporeuse qui entrave grandement les transferts de chaleur.

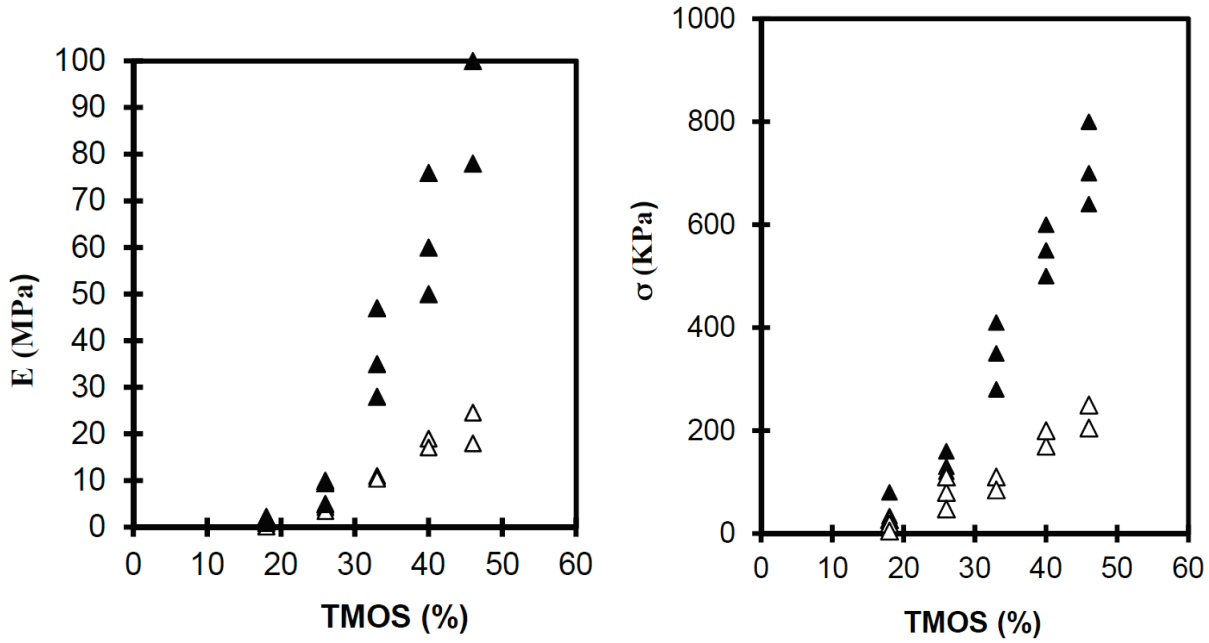
Propriétés mécaniques :

La grande porosité des aérogels est à l'origine de leurs propriétés thermiques exceptionnelles, cependant, elle est aussi à l'origine de leurs faibles propriétés mécaniques. La figure 1.9 montre le module d'Young et la limite à la rupture d'un lot d'aérogels neutres et basiques (dépendant du pH de la solution lors de l'élaboration sol-gel) en fonction de la concentration du précurseur chimique lors du sol-gel. La densité des gels varie de 100 $kg.m^{-3}$ pour les concentration les plus basses jusqu'à 320 $kg.m^{-3}$ pour les plus hautes. Les résultats sont tirés de l'étude récente de Woignier et al. [6].

Plusieurs informations importantes peuvent être tirées de ces deux courbes (Fig. 1.9). Les valeurs de modules d'Young et de limites à la rupture sont très basses, de quelques MPa à 100 MPa pour le module d'Young et inférieures à 800 kPa pour la rupture. Ces valeurs sont intimement liées à la densité du matériau qui est très basse et imposée si l'on veut obtenir une faible conductivité thermique. Outre la faiblesse des propriétés mécaniques, ces deux courbes montrent la forte dépendance de ces propriétés par rapport à la concentration de précurseur chimique lors du procédé sol-gel, et plus particulièrement par rapport à la densité.

En effet, il a été montré à de nombreuses reprises que le module d'Young et la limite à la rupture suivent une loi puissance en fonction de la densité [41, 42, 15, 43]. Soit E le module d'Young des aérogels et ρ leur densité :

$$E \propto \rho^m \tag{1.3}$$



(a) Module d'Young en fonction de la concentration du précurseur chimique tétraméthoxysilane (TMOS).

(b) Limite à la rupture en fonction de la concentration du précurseur chimique tétraméthoxysilane (TMOS).

FIGURE 1.9 – Propriétés mécaniques d'aérogels de silice issues de l'étude de Woignier et al. [6]. Les triangles noirs correspondent à des aérogels issus de solutions à pH neutre et les triangles blancs à pH basique. Les densités des échantillons sont résumées dans le tableau ci dessous.

pH de la solution lors du procédé sol-gel	TMOS (%)	Densité ρ (g.cm^{-3})
Basique	18	0.1
	26	0.14
	33	0.17
	40	0.21
	46	0.24
Neutre	18	0.11
	26	0.15
	33	0.23
	40	0.28
	46	0.32

TABLE 1.1 – Densités des échantillons de Woignier et al. [6].

Ma et al. [41] ont répertorié les valeurs de m à partir de résultats issus de plusieurs études. Pour les aérogels de silice, cet exposant possède généralement une valeur comprise entre 3 et 4 ce qui est supérieur à la valeur de 2 prédite par le modèle classique de Gibson et Ashby [44] pour les mousses à cellule ouverte lorsque leur comportement est dominé par la flexion. Les résultats de cette thèse permettront de discuter plus en détail ce dernier point.

Les aérogels de silice peuvent être imagés comme des mousses de verre architecturées sur plusieurs échelles. Leur comportement macroscopique exhibe un comportement fragile [45, 46]. Cependant, certaines études plus récentes [7] montrent que pour des densités très faibles, inférieures à 100 kg.m^{-3}, l'aérogel peut exhiber une transition fragile - ductile. Même si la contrainte à rupture reste très faible (de l'ordre du MPa), ces études confirment que l'aérogel peut subir des déformations plastiques jusqu'à 80% sans rupture (Fig. 1.10). D'autres résultats confirment cette tendance dans la thèse de Noémie Diascorn [1] et également dans l'étude de kucheyev et al. [47] où les aérogels de silice se déforment plastiquement sans rupture jusqu'à 80% de déformation (comme Wong et al. [7]).

Selon ces auteurs, cette transition du comportement mécanique serait liée au rapport de la longueur des poutres constituant le réseau de silice sur leur épaisseur. Ce rapport augmente lorsque la densité diminue ce qui permet aux poutres de fléchir plus facilement plutôt que de casser comme pour les densités plus élevées.

Ces résultats récents sur le matériau macroscopique montrent que le comportement méca-

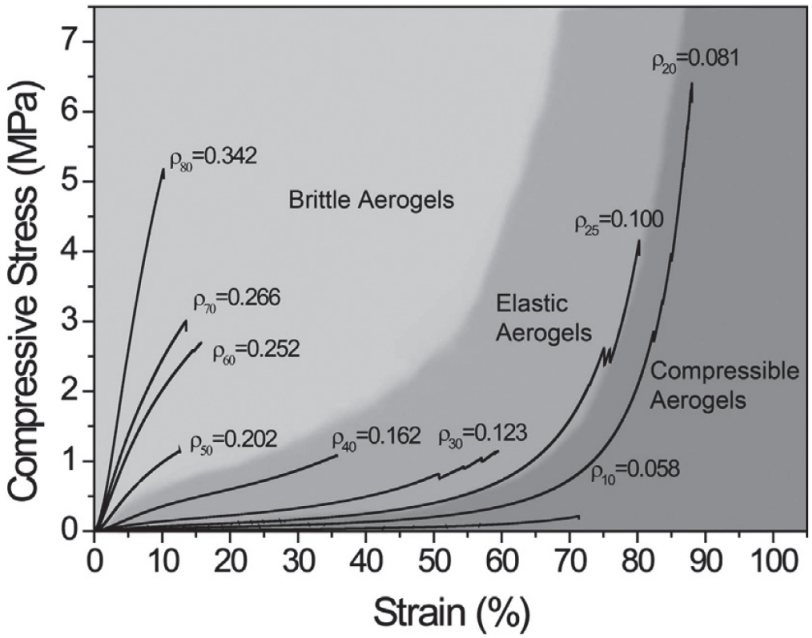


FIGURE 1.10 – Transition fragile/ductile observée dans l'étude de Wong et al. [7]. L'unité des densités sur la figure est le g.cm^{-3}.

nique des aérogels de silice manque encore cruellement de compréhension aux petites échelles. Ceci est principalement dû à la complexité de la mise en œuvre des mesures expérimentales sur des matériaux si peu denses. Leur structure nanoporeuse architecturée sur plusieurs échelles est également un frein supplémentaire à la compréhension de leur comportement mécanique via des essais expérimentaux.

L'amélioration des propriétés mécaniques des aérogels via la densification entraine par la même occasion une diminution de leur propriété isolante. Afin de rendre ces matériaux aptes à rentrer sur le marché de l'isolation thermique du bâtiment, il faut améliorer leurs faibles propriétés mécaniques tout en gardant leur caractère superisolant. L'optimisation de leur comportement à toutes les échelles et en particulier à l'échelle nanométrique passe nécessairement par une meilleure compréhension des liens entre propriétés et microstructure nanoporeuse. C'est effectivement à cette échelle que se concentrent les pores qui confèrent les propriétés thermiques exceptionnelles aux aérogels.

Beaucoup de questions ouvertes subsistent encore concernant le comportement mécanique des aérogels de silice. En effet, l'influence de la porosité des différents réseaux (nanoporeux et mésoporeux) sur les propriétés mécaniques macroscopiques est peu connue. Savoir lequel de ces deux réseaux gouverne le comportement macroscopique est une question qui ne possède pas encore de réponse. L'origine de la transition fragile-ductile observée expérimentalement [1, 47, 7] provient de la microstructure du matériau aux basses densités et mérite également un approfondissement aux différentes échelles. Des modèles décrivant le comportement mécanique à ces différentes échelles sont nécessaires et permettraient de proposer des solutions et des perspectives aux expérimentateurs qui élaborent les aérogels de silice. Ce que nous tenterons de faire à travers cette thèse est de commencer la construction d'un tel modèle adapté à la structure du matériau et décrivant le comportement mécanique des aérogels à partir de l'échelle nanométrique vers les échelles supérieures.

Étant données les difficultés expérimentales que représentent l'étude du comportement mécanique aux plus basses échelles, il est intéressant de considérer les simulations numériques pour explorer ce domaine. Cette thèse porte sur l'étude du comportement mécanique des aérogels de silice à l'échelle nanométrique via les outils de modélisation numérique. La stratégie adaptée à la fois au matériau et aux outils numériques disponibles est détaillée dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Méthodes de simulation : Dynamique Moléculaire

Sommaire

2.1 Stratégie de modélisation 16

2.2 Méthodes en dynamique moléculaire 17

2.2.1 Equations du mouvement 17

2.2.2 Algorithme de Verlet 18

2.2.3 Théorème du viriel 19

2.2.4 Ensembles statistiques 20

2.3 Potentiels interatomiques pour la silice 21

2.1 Stratégie de modélisation

Afin d'étudier le comportement mécanique des aérogels de silice à l'échelle nanométrique, il est important d'avoir un aperçu des méthodes de simulation disponibles qui permettent de mener à bien ce projet. La figure 2.1 montre quelques méthodes de simulation adaptées aux échelles de temps et d'espace considérées. À la plus petite échelle, les simulations de type *ab-initio* [48] se basent sur des principes de physique quantique. Les électrons et les noyaux atomiques sont considérés comme des corpuscules possédant un caractère ondulatoire avec une certaine extension spatiale. Le principe consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour suivre l'évolution temporelle du système. Ces simulations sont assez coûteuses en temps de calcul, elles permettent généralement de simuler quelques centaines d'atomes pendant quelques picosecondes seulement.

À l'échelle supérieure se trouve la dynamique moléculaire. Cette méthode utilise le principe fondamental de la dynamique pour calculer la trajectoire d'atomes ponctuels. L'évolution temporelle du système est donc traitée uniquement avec la physique classique (équations de Newton). Cette méthode impose des approximations plus importantes que les calculs *ab-initio* puisque le détail des niveaux d'énergie de chaque électron des atomes est écarté du modèle. Néanmoins, lorsque les forces entre les atomes sont bien définies, les résultats convergent vers ceux issus de l'*ab-initio*. L'avantage de la dynamique moléculaire réside dans le temps de calcul gagné par rapport aux modèles *ab-initio*, des systèmes contenant plusieurs centaines de milliers d'atomes, voir des millions, peuvent être simulés pendant plusieurs nanosecondes.

À l'échelle supérieure des simulations atomistiques, la dynamique particulaire permet d'étudier l'évolution temporelle d'un système de particules sphériques. Les atomes ponctuels sont

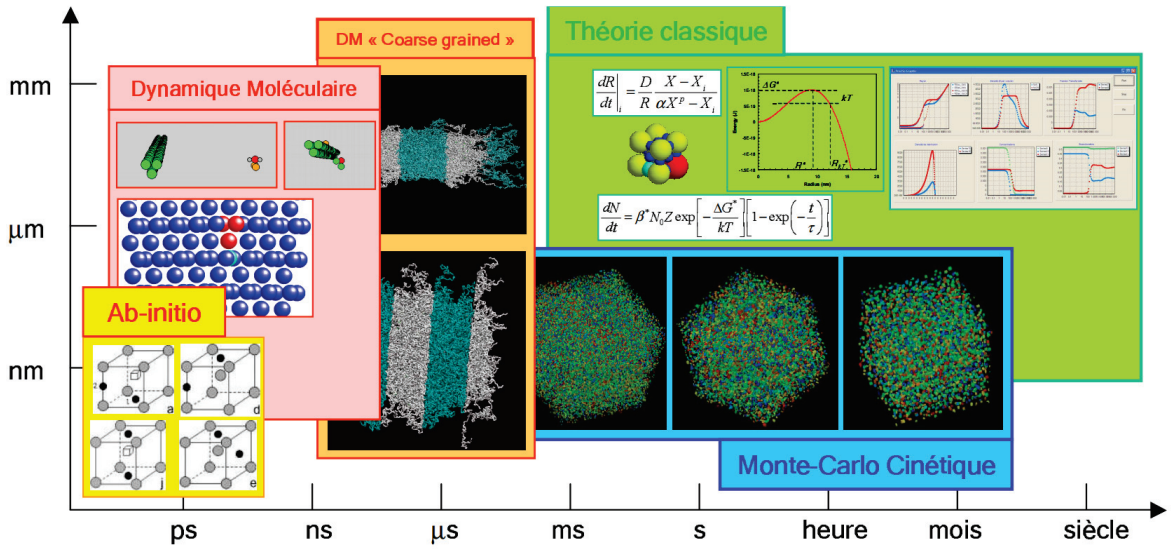


FIGURE 2.1 – Schéma représentant différentes méthodes de modélisation adaptées à leur échelle de temps et d'espace. L'image est tirée de l'HDR de Michel Perez [8]

remplacés par des sphères possédant des propriétés spécifiques propres au système à modéliser. Il existe différent modèles de ce type (dynamique moléculaire Coarse Grained, Discrete Element Method ..), ceux-ci sont particulièrement bien adaptés pour l'étude des propriétés thermo-mécaniques des matériaux granulaires. Ils permettent de simuler la microstructure des matériaux à l'échelle micrométrique. D'autres méthodes de simulation basées sur la mécanique des milieux continus, comme les éléments finis, permettent d'étudier le comportement des matériaux à l'échelle macroscopique. Cependant, ce n'est pas l'objectif de cette thèse qui est l'étude du comportement mécanique des aérogels de silice à l'échelle nanométrique.

La structure de ces matériaux montre une architecture poreuse dont la taille des pores est de l'ordre de la dizaine de nanomètres (chapitre 1). Le modèle le plus pertinent à cette échelle spatiale est celui de la dynamique moléculaire. En terme de taille, ces simulations permettent d'étudier des échantillons numériques allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. C'est la méthode qui sera utilisée dans cette thèse. Les sections suivantes ont pour but de présenter en détail les principes théoriques sur lesquels se base la dynamique moléculaire.

2.2 Méthodes en dynamique moléculaire

2.2.1 Equations du mouvement

Toutes les simulations en dynamique moléculaire de cette thèse on été réalisées avec le code "Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator" (LAMMPS) [49]. Cette méthode de simulation atomistique [50] consiste à calculer les trajectoires des atomes à partir de l'intégration de l'équation (2.2) au cours du temps. Le problème est traité comme un système dynamique classique à N particules. Les équations du mouvement sont décrites par la seconde loi de Newton :

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i \ , \qquad i \in \{1, ..., N\} \tag{2.1}$$

Où $\mathbf{F}_i$ est la force totale appliquée sur l'atome i de masse m_i. Les variables dynamiques de ce système sont les positions $\mathbf{r}_i$ et les impulsions $\mathbf{p}_i$ de chaque atome. Ces variables sont définies par :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}, \tag{2.2}$$

$$\mathbf{p}_i(t) = m_i \mathbf{v}_i(t), \tag{2.3}$$

$$\mathbf{F}_i(t) = -\frac{\partial V(\{\mathbf{r}_j(t)\})}{\partial \mathbf{r}_i(t)}. \tag{2.4}$$

où $V(\{\mathbf{r}_i(t)\})$ est le potentiel d'intéraction entre les atomes et $\mathbf{v}_i(t)$ la vitesse des atomes à un

instant t. Pour un système isolé qui n'interagit pas avec une source extérieure, l'énergie totale E_{tot} est conservée :

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{pot}, \tag{2.5}$$

$$E_{cin} = \frac{1}{2}\sum_i m_i \mathbf{v}_i^2, \tag{2.6}$$

$$E_{pot} = V(\{\mathbf{r}_i(t)\}). \tag{2.7}$$

E_{cin} et E_{pot} sont respectivement l'énergie cinétique et potentielle. Les équations (2.1) et (2.4) sont intégrées numériquement avec un pas de temps, δt, suffisamment petit pour garantir la conservation de l'énergie totale.

Il faut toutefois avoir conscience que l'intégration numérique des équations du mouvement avec un pas de temps fini reste une approximation et ne permet pas de calculer les trajectoires exactes des atomes. Ce dernier point n'est pas spécialement gênant. Le plus important est de reproduire avec une bonne précision les propriétés thermodynamiques du système qui sont calculées à partir de moyennes d'ensemble des quantités physiques. L'intégrateur utilisé doit posséder la propriété de symplecticité [51]. C'est à dire qu'il doit conserver la métrique invariante de l'espace des phases. Cette propriété est liée au théorème de Liouville qui énonce que pour un système dynamique conservatif, le volume qui contient toutes les trajectoires dans l'espace des phases reste constant au cours du temps. Lors de l'intégration numérique, l'erreur sur l'énergie doit restée bornée par :

$$\lim_{n_{pas}\to\infty}\left(\frac{1}{n_{pas}}\right)\sum_{k=1}^{n_{pas}}\left|\frac{E_{tot}(k\delta t) - E(0)}{E(0)}\right| \leq \varepsilon_{MD}. \tag{2.8}$$

Où n_{pas} est le nombre de pas de simulation et $E(0)$ l'énergie totale à l'instant initial. Une valeur de 10^{-4} pour ε_{MD} est un critère acceptable pour considérer que l'énergie est conservée.

2.2.2 Algorithme de Verlet

Il existe beaucoup d'intégrateurs numériques pour les équations du mouvement, le plus connu est l'algorithme de Verlet [52]. Le développement limité des positions aux instants $t-\delta t$ et $t+\delta t$ mène aux expressions suivante :

$$\mathbf{r}_i(t+\delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-\delta t) + \mathbf{a}_i(t)\ \delta t^2, \tag{2.9}$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t+\delta t) - \mathbf{r}_i(t-\delta t)}{2\ \delta t}. \tag{2.10}$$

Dans cette première version de Verlet, les vitesses n'interviennent pas explicitement dans le

calcul de la position à $t + \delta t$. Bien que les vitesses ne soient pas nécessaires pour le calcul des trajectoires, elles sont indispensables pour l'évaluation de l'énergie cinétique. Par ailleurs, les vitesses sont calculées à l'instant t, ce qui n'est pas le cas des positions. L'algorithme de Verlet aux vitesses [53] corrige ce problème et fournit à la fois les positions et les vitesses à l'instant $t + \delta t$. C'est l'intégrateur qui sera utilisé dans cette thèse :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\ \delta t + \frac{1}{2}\ \mathbf{a}_i(t)\ \delta t^2, \tag{2.11}$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \delta t)}{2}\ \delta t. \tag{2.12}$$

Cet intégrateur, avec un pas de temps suffisamment petit, permet de conserver l'énergie totale du système dans un ensemble microcanonique NVE avec conservation du nombre de particules N, du volume V et de l'énergie E.

2.2.3 Théorème du viriel

Dans les simulations en dynamique moléculaire, les principales variables thermodynamiques calculées sont la température, T, et la pression, P. Elles sont des moyennes d'ensemble statistique obtenues à partir de l'énergie cinétique pour la température et le théorème du viriel pour la pression [54]. Dans une boite de simulation de volume, V, et contenant N atomes, le viriel ω est défini par :

$$\omega = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i\ .\ \mathbf{F}_i\ . \tag{2.13}$$

L'énergie cinétique peut être exprimée en fonction du viriel. La démonstration suivante est également disponible dans la thèse d'Antoine Carré [55]. En partant de la dérivée seconde par rapport au temps du carré de la position de l'atome :

$$(\ddot{\mathbf{r}}_i^2) = 2\ \dot{\mathbf{r}}_i^2\ +\ 2\ \mathbf{r}_i\ .\ \ddot{\mathbf{r}}_i\ , \tag{2.14}$$

puis en multipliant par m_i et en sommant sur tous les atomes :

$$\sum_{i=1}^{N} m_i(\ddot{\mathbf{r}}_i^2) = 2\ \sum_{i=1}^{N} \left(m_i\dot{\mathbf{r}}_i^2\ +\ \mathbf{r}_i\ .\ m_i\ddot{\mathbf{r}}_i\right). \tag{2.15}$$

Le second membre de l'égalité de l'équation 2.15 peut être simplifié par la seconde loi de Newton :

$$\sum_{i=1}^{N} m_i(\ddot{\mathbf{r}}_i^2) = 2\ \sum_{i=1}^{N} \left(m_i\dot{\mathbf{r}}_i^2\ +\ \mathbf{r}_i\ .\ \mathbf{F}_i\right). \tag{2.16}$$

Le premier terme de cette dernière équation peut également être simplifié en considérant la moyenne d'ensemble $\langle . \rangle$ de la quantité macroscopique $\sum_{i=1}^{N} m_i(\ddot{\mathbf{r}}_i^2)$ qui est nulle pour un système à l'équilibre.

$$0 = \left\langle 2 \sum_{i=1}^{N} \left(m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 \ + \ \mathbf{r}_i \ . \ \mathbf{F}_i \right) \right\rangle , \tag{2.17}$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i \ . \ \mathbf{F}_i \ \right\rangle = - \left\langle \sum_{i=1}^{N} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 \ \right\rangle , \tag{2.18}$$

$$\langle \omega \rangle = -2 \ \langle E_{cin} \rangle \, . \tag{2.19}$$

Le viriel comprend deux types de contribution, venant des forces internes (interactions entre atomes) et des forces externes (intéractions avec la boite de simulation). Soit ω_{int} et ω_{ext}, respectivement les contributions internes et externes [56] :

$$\langle \omega_{int} \rangle = \left\langle \sum_{i<j}^{N} \mathbf{r}_{ij} \ . \ \mathbf{F}_{ij} \ \right\rangle , \tag{2.20}$$

$$\langle \omega_{ext} \rangle = -3PV. \tag{2.21}$$

Sachant que le température est reliée à l'énergie cinétique par la relation suivante :

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \ , \tag{2.22}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann. En injectant (2.20), (2.21) et (2.22) dans l'équation (2.19), l'équation d'état permettant de calculer la pression est obtenue :

$$P = \frac{N k_B T}{V} \ + \frac{1}{3V} \ \left\langle \sum_{i<j}^{N} \mathbf{r}_{ij} \ . \ \mathbf{F}_{ij} \ \right\rangle . \tag{2.23}$$

2.2.4 Ensembles statistiques

Lorsque l'énergie totale du système est conservée au cours du temps, la dynamique s'effectue dans l'ensemble microcanonique NVE. D'après l'équation (2.22), la température dépend explicitement de l'énergie cinétique. Il est donc possible de contrôler la température en modifiant les équations du mouvement. Cet ensemble statistique où le nombre d'atomes et le volume restent constants et la température est contrôlée s'appelle ensemble canonique (NVT). Il peut être interprété comme l'échange d'énergie (mais pas de matière) du système dynamique avec un réservoir extérieur. Il existe beaucoup de thermostat dans la littérature pour simuler une dynamique dans l'ensemble canonique, le plus connu est celui de Nosé-Hoover [57, 58] :

$$m_i \ \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i - \xi \ m_i \mathbf{v}_i \ , \tag{2.24}$$

$$\dot{\xi}(t) = \frac{1}{Q_T}\left(E_{cin} - E_{cin}^{cible}\right) \ . \tag{2.25}$$

Le principe consiste donc à rajouter un dégré de liberté supplémentaire dans les équations du mouvement correspondant à un terme de frottement ξ. Le paramètre Q_T est une masse effective qui contrôle la rapidité des fluctuations de la température. E_{cin}^{cible} est l'énergie cinétique cible correspondant à la température désirée par l'utilisateur.

Le dernier ensemble statistique est particulièrement important pour cette thèse puisqu'il permet de contrôler à la fois la température et la pression, on l'appelle ensemble isotherme-isobare (NPT). En plus du degré de liberté rajouté pour le contrôle de la température, un second degré est introduit pour le contrôle de la pression. Le volume de la boite de simulation devient une variable dynamique :

$$\dot{V} = \frac{\left(P - P^{cible}\right)}{Q_P} \ . \tag{2.26}$$

Où Q_P peut être interprété comme la masse effective du barostat. Il est possible d'imposer un état de contrainte donné plutôt qu'une pression. Il faut introduire cette fois 9 degrés de liberté correspondant aux trois vecteurs définissant la boite de simulation. Ensuite, chaque degré de liberté évolue selon l'état de contrainte à imposer, c'est la méthode Parrinello-Rahman [59].

2.3 Potentiels interatomiques pour la silice

Les méthodes décrites jusqu'à maintenant sont très générales en ce qui concerne les simulations en dynamique moléculaire. Le paramètre d'entrée le plus important de ces simulations et propre à chaque matériau est le potentiel interatomique. La force qui apparait dans les équations des sous-sections précédentes est celle qui dérive du potentiel interatomique. Tous les résultats vont dépendre de la manière dont sont définies les intéractions entre atomes.

Il existe différentes formes analytiques pour l'expression d'un tel potentiel. L'exemple le plus simple est celui du potentiel Lennard-Jones [60]. Soit $V_{lj}(r_{ij})$, le potentiel isotrope Lennard-Jones défini entre deux atomes i et j séparés d'une distance r_{ij} :

$$V_{lj}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{2.27}$$

Où ε et σ sont des paramètres ayant respectivement une dimension d'énergie et de distance. Lors de la création d'un potentiel, ces paramètres sont ajustés de telle sorte que les propriétés du matériau correspondent à celles obtenues par des calculs *ab-initio* ou par des expériences de laboratoire. Le paramètre ε correspond à la hauteur du puit de potentiel et σ à la distance qui sépare la valeur nulle du potentiel de l'origine (Fig. 2.2). Dans le cas du potentiel Lennard-jones, le terme en r^{-12} correspond aux forces répulsives entre nuages électroniques et le terme en r^{-6}

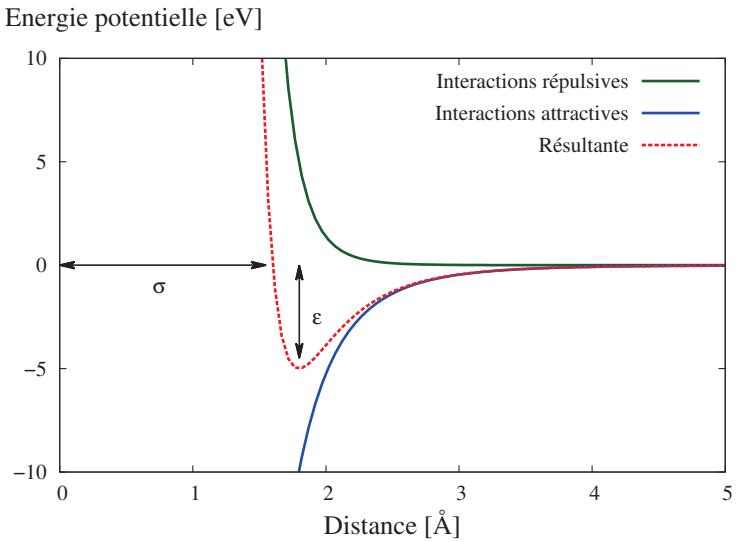


FIGURE 2.2 – Exemple d'un potentiel Lennard-Jones avec ses contributions attractives et répulsives.

aux forces attractives de type van der Waals. Le Lennard-jones est un potentiel de paire, c'est à dire que les interactions sont définies seulement entre des paires d'atomes. On peut trouver d'autres formes de potentiels à trois (quatre, etc.) corps qui permettent la description des forces entre un nombre plus élevé d'atomes.

Pour la silice, il existe de nombreux potentiels interatomiques. Chaque potentiel, possédant sa propre forme analytique et son jeu de paramètres, permet de reproduire avec plus ou moins de précision certaines propriétés de la silice. La diversité des phases de la silice et la complexité de l'ensemble des interactions impliquent qu'un potentiel possède un certain domaine de validité. C'est à dire qu'il reproduit seulement quelques propriétés de certaines phases, il est illusoire de penser qu'un potentiel puisse être pertinent pour reproduire correctement toutes les propriétés de la silice. Il est donc nécessaire de choisir le potentiel interatomique adapté à notre étude.

Parmi ces potentiels, certains réapparaissent régulièrement dans la littérature. Le Tersoff SiO [61] est dérivé du potentiel Tersoff original [62] initialement conçu pour le Silicium. L'avantage de ce potentiel à trois corps est d'optimiser la géométrie des tétraèdres de silice (SiO_4) en favorisant les angles intra et inter-tétraédriques dans les paramètres du potentiel. Le potentiel Vashishta [21] est également un potentiel à trois corps. Sa principale différence avec le Tersoff est qu'il décrit les intéractions coulombiennes longue-distances. En effet, les potentiels Tersoff et Lennard-jones définissent les interactions à l'intérieur d'un rayon de coupure (cut-off). Les interactions au delà de ce cut-off sont considérées comme nulles. Pour certains matériaux comme la silice où la nature des liaisons est covalente, chaque atome possède une charge effective non nulle à l'origine des interactions électrostatiques. Celles-ci doivent se calculer sur de longues distances largement supérieures aux rayons de coupures introduits sur les interactions courte-

distances. Plus d'informations à ce sujet seront présentées dans le chapitre 3.

Enfin, le potentiel interatomique pour la silice le plus utilisé dans la littérature est sans doute le potentiel van Beest, Kramer and van Santen (BKS) [13]. Sa formule analytique sera également détaillée dans le chapitre 3. C'est un potentiel de paire incluant, comme Vashishta, le calcul des interactions électrostatiques. Le BKS a été utilisé à de nombreuses reprises afin d'étudier le comportement mécanique de la silice dense [11, 63, 64, 65]. Muralidharan et al. [65] ont généré des échantillons de verres de silice avec ce potentiel dans le but d'étudier leur comportement en rupture lors d'essais de traction uniaxiale. Ils comparent leurs résultats avec ceux issus d'un potentiel BKS à charges variables. En effet, les charges effectives à l'origine des interactions coulombiennes sont constantes dans le BKS original. Ce n'est pourtant pas le cas dans la silice où des transferts de charges peuvent avoir lieu, surtout lors de la création de surfaces libres induites par une rupture fragile. Leurs résultats montrent que le BKS avec transfert de charges possède une résistance à la traction supérieure à celle du BKS original. Malgré cette différence, les mécanismes fondamentaux qui gouvernent la rupture restent identiques.

Mantisi et al.[63] ont étudié finement la plasticité de verres de silice avec le potentiel BKS. Leur modèle montrent des résultats cohérents avec les expériences lors d'essais de compression hydrostatique et de cisaillement. Shcheblanov et al. [11] ont observé l'évolution du spectre Raman du verre de silice lors d'essais mécaniques en cisaillement. Leurs résultats détaillés des spectres vibrationnels et Raman ouvrent la voie à une comparaison fine avec les expériences et une meilleure compréhension de la plasticité dans la silice amorphe dense.

Le potentiel BKS bénéficie d'un approfondissement certain concernant l'étude du comportement mécanique du verre de silice dense. Cependant, les aérogels de silice sont des matériaux amorphes nanoporeux. Ce que nous tenterons de faire dans le prochain chapitre est d'étendre le domaine de validité de ce potentiel pour l'étude des propriétés mécaniques des aérogels de silice.

Chapitre 3

Propriétés de surface de la silice amorphe

Sommaire

3.1 Introduction **26**

3.2 Méthodologie des simulations **29**

3.2.1 Potentiel BKS et troncation par la méthode de Wolf 29

3.2.2 Analyse de clusters $(SiO_2)_n$ en statique moléculaire 33

3.2.3 Étude des propriétés d'agrégats de silice en dynamique moléculaire 35

3.3 Analyse des clusters **37**

3.3.1 Monomère 37

3.3.2 Dimère 37

3.3.3 Trimères 38

3.3.4 Tétramères 38

3.3.5 Discussion sur la stabilité des clusters 39

3.4 Agrégats de silice amorphe **40**

3.4.1 Caractérisation énergétique 40

3.4.2 Fonctions de distribution radiale 43

3.4.3 Fonctions de distribution angulaire 45

3.4.4 Distribution de la taille des rings 45

3.5 Le potentiel Wolf BKS pour les grands volumes d'aérogels de silice . . **47**

3.6 Conclusions sur les propriétés de surface de la silice amorphe **48**

3.1 Introduction

La dynamique moléculaire offre un outil puissant de compréhension du comportement thermo-mécanique des matériaux à l'échelle nanométrique. Cette méthode de simulation permet d'observer finement des mécanismes de déformation dans les matériaux amorphes denses [63, 11] et ainsi de comprendre certains phénomènes difficilement observables expérimentalement. Ceci est d'autant plus vrai pour les matériaux amorphes nanoporeux où les expériences à cette échelle sont particulièrement compliquées à mettre en œuvre. Les simulations en dynamique moléculaire se proposent comme une alternative intéressante lorsque les limitations expérimentales deviennent trop importantes.

L'étude approfondie des propriétés mécaniques d'un matériau nano-poreux via ces simulations atomistiques est principalement limitée par la taille du système (volume de matériau simulé) et la durée des simulations (quelques nano-secondes). Ceci est d'autant plus vrai pour les matériaux qui font intervenir des interactions ioniques comme la silice. Ces interactions coulombiennes, inversement proportionnelles à la distance entre deux charges, ont besoin d'être calculées sur de grandes distances ce qui augmente significativement le temps de calcul des simulations. Dans le cas des aérogels de silice, la plupart des études ont été limitées par des volumes de matériau inférieurs à 20^3 nm^3 [14, 17, 66, 67]. Pour des matériaux dont la taille caractéristique des porosités est de l'ordre de la dizaine de nanomètres [4], ces petits volumes simulés ne peuvent être considérés comme représentatifs. Campbell et. al [68] ont tenté des simulations à plus grande échelle (36^3 nm^3) avec une densité de silice poreuse de 1670 kg.m^{-3} (25% de porosité). Cependant, ces structures poreuses ne conduisent pas à des surfaces spécifiques comparables à celles des aérogels expérimentaux (porosité $> 90\%$). Plus récemment, Yeo et al. [69] ont étudié les propriétés thermiques des aérogels en dynamique moléculaire avec des tailles d'échantillon de 18 nm. De même, leur étude est limitée par les contraintes de temps de calcul pour reproduire des microstructures réalistes. Bien que ces auteurs ont été capables de montrer la dépendance en loi de puissance de la conductivité thermique en fonction de la densité, ils n'ont pas pu modéliser d'échantillons suffisamment grands pour comparer leurs résultats avec des valeurs expérimentales. En effet, des systèmes de l'ordre de la centaine de nanomètres en taille et contenant plusieurs millions d'atomes sont nécessaires, ce qui n'est pas le cas de leurs modèles où la dimension des échantillons (18 nm) est à peine plus grande que celle des pores expérimentaux.

Afin de contourner ce problème de taille des échantillons simulés, Ferreiro et Gelb [9, 70] ont développé un modèle de dynamique moléculaire Coarse-Grained (Fig. 3.1). La principale différence avec la dynamique moléculaire atomistique réside dans la substitution de groupes d'atomes ponctuels par des particules sphériques (diamètre max : 2-3 nm). Celles-ci représentent les particules primaires denses des aérogels. Dans le modèle de Ferreiro et Gelb, il existe deux types d'interactions. Les premières sont les liens forts inter-particulaires qui conduisent à la cohésion

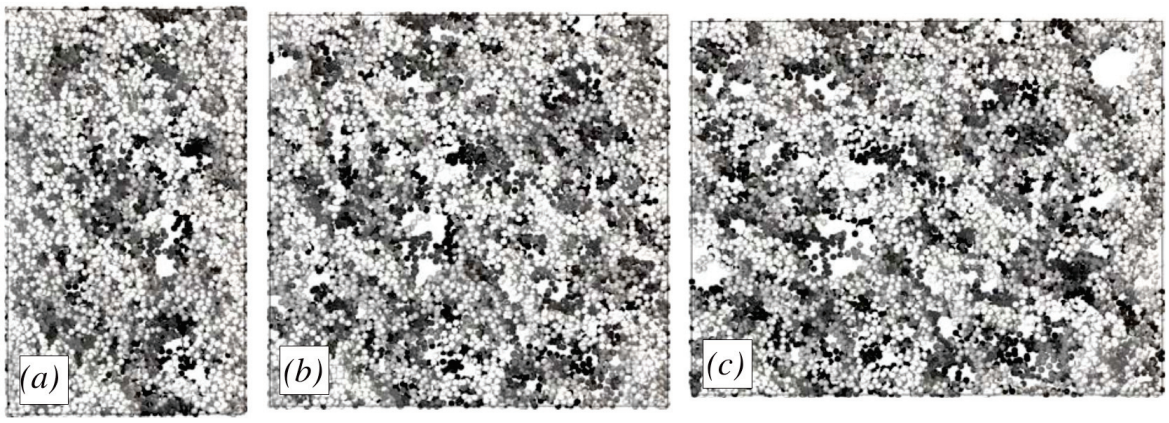


FIGURE 3.1 – Figure issue du modèle Coarse-Grained de Ferreiro et Gelb [9]. L'image (a) correspond à un échantillon sous compression après 40% de déformation, (b) à l'état non-sollicité et (c) à l'échantillon après une traction à 20% de déformation. Les sphères blanches correspondent aux unités du modèle Coarse-Grained.

du matériau. Les secondes sont des interactions à plus longues distances qui modélisent les forces de van der Waals entre les particules via un potentiel Lennard-Jones. Le principal inconvénient de cette approche réside dans les lois de contact entre particules primaires. Celles-ci sont inspirées des modèles de dynamique particulaire utilisés pour des matériaux granulaires. Cependant, rien ne prouve que ces lois peuvent s'appliquer aux aérogels et plus particulièrement à cette échelle pour des particules contenant seulement quelques centaines d'atomes. Les simulations atomistiques en dynamique moléculaire, qui décrivent les interactions entre atomes, sont plus appropriées pour cette échelle et leurs résultats pourraient potentiellement nourrir des simulations Coarse-Grained à plus grande échelle.

L'un des premiers objectifs de cette thèse est de montrer qu'il est possible et utile de modéliser grâce aux simulations atomistiques de grands échantillons d'aérogel de silice dont la taille approche la centaine de nanomètres. Afin de maximiser la taille des échantillons simulés, il est nécessaire de réduire le temps de calcul lié à l'évaluation des interactions atomiques. Cela implique d'utiliser un potentiel interatomique qui décrit ces interactions de manière simple tout en conservant les bonnes propriétés structurales et énergétiques de la silice. Pour des matériaux qui comprennent de très grandes surfaces spécifiques comme les aérogels de silice, le potentiel doit également être capable de reproduire correctement les surfaces de silice amorphe.

Depuis les années 80, beaucoup d'études en dynamique moléculaire se sont concentrées sur les phénomènes de surface de la silice amorphe. Garofalini est l'un des pionniers dans ce domaine de recherche à travers ses études sur les phénomènes de diffusion et sur la structure des surfaces de silice amorphes [71, 72, 73, 74]. Il a aussi travaillé sur l'adsorption d'eau avec Mahadevan [75] et la protonation de ponts d'oxygène ayant adsorbé des molécules d'eau avec Lockwood [76]. Pour ces deux études, un potentiel comprenant les interactions pour la silice et l'eau a été utilisé

et la méthode de sommation de Wolf a été choisie pour tronquer les interactions coulombiennes longue-distances. La convergence de cette méthode de troncation avait été étudiée au préalable par Ma et al. [77].

Par ailleurs, Rarivomanantsoa et al. [78] et Roder et al. [79] ont étudié les propriétés de films et agrégats en utilisant le potentiel BKS [13]. Les structures obtenues avec le potentiel BKS sont en accord avec les calculs *ab initio* [80] qui montrent l'émergence de rings de taille n égale à deux en surface (n = nombre d'atomes Si dans le ring, Fig. 3.2). Les énergies de surface calculées par Roder et al. sont aussi en bon accord avec les valeurs expérimentales [81]. Mischler et al. [82] ont comparé en détail la structure des surfaces de silice amorphe générées avec le potentiel BKS à celle issue des calculs couplant l'*ab initio* à la dynamique moléculaire par la méthode Car-Parinello (CPMD). Les résultats montrent que le potentiel BKS reproduit correctement les défauts de surface en comparaison des calculs CPMD. Cependant, ces auteurs ont trouvé une plus grande concentration de rings de taille $n = 2$ en surface avec le BKS. Leur étude se conclue par la validation de ce potentiel pour l'étude de nanostructures dont l'échelle est supérieure à 5 Å. En deçà de cette taille, les calculs *ab initio* sont plus précis pour décrire les surfaces de silice. Ces dernières remarques, couplées à celles de la section 2.3 concernant la capacité du BKS à décrire le comportement mécanique de la silice dense, imposent donc ce potentiel comme un choix naturel pour reproduire à la fois les propriétés du bulk dense et des surfaces de silice amorphe.

Une étude récente portant sur le bulk de silice, modélisé avec le potentiel BKS [83], a montré que la contribution des interactions coulombiennes longue-distances à l'énergie totale est plus basse pour la phase amorphe de la silice que pour une phase cristalline de même densité. Ces résultats récents indiquent que la troncation de ces interactions est possible puisque celles-ci se compensent plus rapidement dans un solide désordonné. Une telle troncation a déjà été pratiquée par Carré et al. [10] qui proposent une version du BKS décrivant les charges jusqu'aux moyenne-

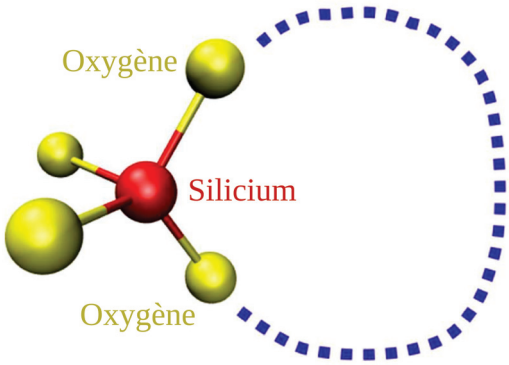


FIGURE 3.2 – Tétraèdre de SiO_4. Un ring est défini comme le plus petit chemin fermé d'atomes Si-O consécutifs dans la silice.

distances seulement ($\leq$ 11.17 Å). Cette version du BKS [10] tronquée avec la méthode de Wolf, a été paramétrisée pour reproduire les propriétés du bulk de silice amorphe du BKS original. Les bénéfices de cette troncation résident dans le gain en temps de calcul induit par l'introduction d'un cut-off sur les interactions longue-distances. Bien que Carré et al. [10] ont montré l'efficacité de cette méthode pour reproduire les propriétés structurales et dynamiques de la silice amorphe dense, la validité de ce potentiel tronqué pour l'étude des surfaces libres de silice amorphe est une question ouverte.

Le but de ce chapitre est de démontrer que cette version du potentiel BKS [10] est capable de reproduire avec précision les mêmes propriétés de surface que le BKS d'origine [13]. Le gain significatif en temps de calcul sera utilisé pour générer et étudier en dynamique moléculaire de larges volumes d'aérogels de silice au chapitre 4. Les résultats décrits dans ce chapitre ont été publiés dans la revue Journal of Non-Crystalline Solids [84].

3.2 Méthodologie des simulations

3.2.1 Potentiel BKS et troncation par la méthode de Wolf

Le potentiel BKS [13] est un potentiel empirique qui comprend deux types de contribution à l'énergie totale du système. La première est décrite par une forme dite de Buckingham (eq. 3.1) et modélise les interactions courte-distances. Cette forme contient un terme en exponentielle décroissante qui représente la force répulsive des nuages électroniques et un terme de dispersion ($\propto -r^{-6}$). Ce deuxième terme a pour origine la répartition probabiliste de la densité électronique des atomes. Puisque la répartition des charges n'est pas uniforme à tout instant au sein d'un atome, des dipôles électriques temporaires se forment et interagissent avec les dipôles des atomes voisins. Ces forces attractives, *forces de London*, contribuent en grande partie aux interactions de Van der Waals [85].

$$\Phi_{BUCK}(r_{\alpha\beta}) = a_{\alpha\beta}\ exp(-b_{\alpha\beta}\ r_{\alpha\beta}) - \frac{c_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^6}\ , \quad r_{\alpha\beta} \leq r_{cb} \tag{3.1}$$

Où $r_{\alpha\beta}$ est la distance interatomique et $a_{\alpha\beta}$, $b_{\alpha\beta}$, et $c_{\alpha\beta}$ sont les paramètres ajustés par van Beest et al. [13] (tab. 3.1). Le cut-off, r_{cb}, pour les interactions courte-distances (Buckingham) est de 5.5 Å. Le second type de contribution dans le potentiel BKS (eq. 3.2) provient des interactions coulombiennes longue-distances. La cohésion de la silice est en grande partie assurée par les liaisons covalentes qui forment des dipôles électriques interagissant sur de longues distances ($\propto r^{-1}$). Le potentiel BKS entre deux atomes α et β possédant des charges effectives $q_{\alpha,\beta}$ prend donc la forme :

$$\Phi_{BKS}(r_{\alpha\beta}) = \frac{q_\alpha q_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \Phi_{BUCK}(r_{\alpha\beta}). \tag{3.2}$$

α-β	$a_{\alpha\beta}$ (eV)	$b_{\alpha\beta}$ (Å^{-1})	$c_{\alpha\beta}$ (eV Å^6)	Charge effective
O-O	1388.7730	2.76	175.0	q_O= -1.2
Si-O	18003.7572	4.87318	133.5381	q_{Si}= 2.4

Table 3.1 – Paramètres du potentiel BKS [13].

Les potentiels Coulomb-Buckingham, comme le BKS, ne tendent pas vers l'infini positif lorsque r tend vers zéro. À hautes températures, les atomes qui possèdent une grande énergie cinétique peuvent se chevaucher ce qui induit par la suite une dynamique chaotique. Une solution consiste à ajouter un potentiel Lennard-Jones 24-6 (eq. 3.3) très répulsif à courte-distances [66, 86] pour empêcher le chevauchement d'atomes. Le cut-off pour ce potentiel Lennard-Jones, r_{cl}, est de 3 Å et $\epsilon_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\beta}$ sont les paramètres résumés dans le tableau 3.2.

$$\Phi_{LJ}(r_{\alpha\beta}) = 4\ \epsilon_{\alpha\beta}\left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}}\right)^{24} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}}\right)^{6}\right], \quad r_{\alpha\beta} \leq r_{cl} \tag{3.3}$$

α-β	O-O	Si-O	Si-Si
$\epsilon_{\alpha\beta}$ (eV)	4.78 .10^{-4}	1.12 .10^{-2}	13.20
$\sigma_{\alpha\beta}$ (Å)	2.20	1.35	0.40

Table 3.2 – Paramètres pour Φ_{LJ}.

Troncation des interactions longue-distances :

L'absence de cut-off sur le terme Coulombien du potentiel BKS nécessite le calcul de ces interactions entre tous les atomes de la boite de simulation. Lorsque les conditions aux bords sont périodiques (Fig. 3.3), la somme des énergies d'interaction ($\propto r^{-1}$) devient infinie et diverge. Il est donc nécessaire d'utiliser la méthode de sommation d'Ewald [87] pour évaluer cette somme. Cette méthode consiste à décomposer la sommation des énergies en deux parties. Une première somme pour les interactions à courte portée qui convergent rapidement dans l'espace réel et une seconde pour les interactions à longue portée qui convergent dans l'espace de Fourier grâce à la périodicité du système. Cette méthode, bien qu'efficace, reste très coûteuse en temps de calcul.

Il existe plusieurs méthodes pour contourner l'évaluation totale des interactions Coulombiennes. La méthode du Wolf shift a été utilisée par Carré et al. [10] pour tronquer le potentiel BKS. Cette méthode a pour but d'introduire un cut-off sur les interactions Coulombiennes. Le terme Coulombien du potentiel BKS (eq. 3.2) est approximé par $\Phi_W(r_{\alpha\beta})$:

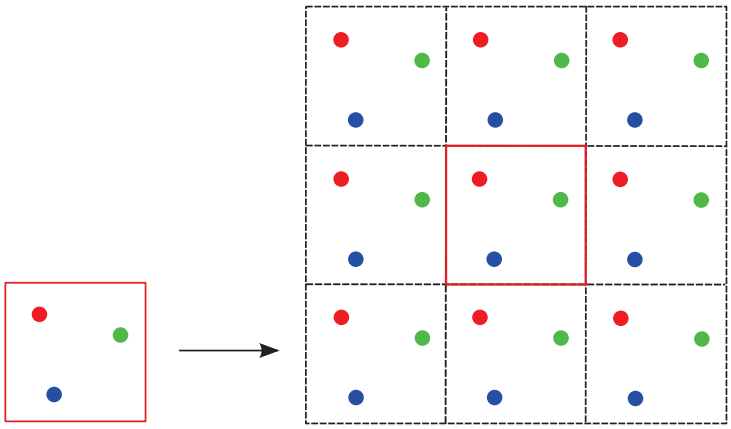


FIGURE 3.3 – Représentation des conditions aux limites périodiques.

$$\Phi_W(r_{\alpha\beta}) = q_\alpha q_\beta \left[\frac{1}{r_{\alpha\beta}} - \frac{1}{r_{cw}} + \left(\frac{1}{r_{cw}^2} \right) (r - r_{cw}) \right], \quad r_{\alpha\beta} \leq r_{cw} \tag{3.4}$$

où r_{cw} est le cut-off pour la méthode du Wolf shift. La version originale de cette méthode consiste à compenser la charge contenue à l'intérieur de la sphère définie par le cut-off par une charge de signe opposé à $r = r_{cw}$. L'équation (3.4) est une version améliorée du Wolf shift où l'ajout du troisième terme a été proposé par Fennell et al. [88]. Ce terme assure la continuité du potentiel et de la force à $r = r_{cw}$, ce qui était le principal défaut de la méthode originelle. Le Wolf shift diffère de la méthode de sommation complète de Wolf utilisée par Garofalini et al. [75, 76] de par la translation vers zéro du potentiel sans amortissement des interactions électrostatiques. Fennell et al. [88] ont montré une très bonne concordance entre les résultats obtenus avec le Wolf shift et ceux de la sommation d'Ewald, considérée ici comme la référence la plus pertinente. C'est pourquoi Carré et al. [10] ont appliqué cette troncation au potentiel BKS. Les propriétés statiques et dynamiques du liquide de silice en bulk telles que les fonctions de distribution radiales et angulaires, le facteur de structure et la densité d'état vibrationnelle ont été ajustées à partir de la version originale du BKS en utilisant des conditions aux limites périodiques et la sommation d'Ewald. Le potentiel tronqué résultant, noté Wolf BKS, a été paramétrisé sur des systèmes sans surfaces libres. Il est donc nécessaire de vérifier s'il reproduit correctement les propriétés de surface obtenues avec le BKS original, la méthode de Wolf n'étant pas initialement pensée pour les surfaces libres.

Une version revisitée du Wolf BKS est utilisée [11]. Dans cette version sont ajoutés une partie répulsive à courte-distance, $\Phi_{\alpha\beta}^{Rep}(r)$ (eq. 3.8), pour empêcher le chevauchement d'atomes à haute température et un lissage des interactions autour du cut-off (facteurs $G_w(r)$ et $G_{sh}(r)$ dans les eq. 3.6 et 3.7). De plus, des interactions répulsives entre atomes de Silicium ont été greffées par rapport au BKS original. Ces améliorations du modèle ont pour but de corriger certains

défauts connus du BKS et de lisser le potentiel à la limite du cut-off. Elles ne changent pas de manière significative les propriétés du bulk de silice. La version finale du Wolf BKS prend la forme suivante :

$$\Phi_{\alpha\beta}^{Wolf\ BKS}(r) = \Phi_{\alpha\beta}^{Coul}(r) + \Phi_{\alpha\beta}^{Buck}(r) + \Phi_{\alpha\beta}^{Rep}(r), \tag{3.5}$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^{Coul}(r) = q_\alpha q_\beta\ e^2\ V_w(r)\ G_w(r), \tag{3.6}$$

$$\begin{aligned}\Phi_{\alpha\beta}^{Buck}(r) = \Bigg\{ & A_{\alpha\beta} e^{-\frac{r}{\rho_{\alpha\beta}}} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} \\ & - \left[A_{\alpha\beta}\ e^{-\frac{r_{c,sh}}{\rho_{\alpha\beta}}} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{c,sh}^6} \right] \Bigg\} G_{sh}(r),\end{aligned} \tag{3.7}$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^{Rep}(r) = \left(\frac{D_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} + E_{\alpha\beta}\ r + F_{\alpha\beta}, \quad r \leq r_{c,rep}. \tag{3.8}$$

où :

$$V_w(r) = \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{c,w}} \right) + \frac{1}{r_{c,w}^2} \left(r - r_{c,w} \right), \tag{3.9}$$

$$G_w(r) = exp\ \left(-\frac{\gamma_w^2}{(r - r_{c,w})^2} \right), \tag{3.10}$$

$$G_{sh}(r) = exp\ \left(-\frac{\gamma_{sh}^2}{(r - r_{c,sh})^2} \right). \tag{3.11}$$

α, β représentent les atomes de Silicium ou d'Oxygène et e la charge élémentaire. Les charges effectives q_α et q_β sont égales à celles du BKS original. Les paramètres $A_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta}$, $D_{\alpha\beta}$, $E_{\alpha\beta}$ et $F_{\alpha\beta}$ sont donnés dans la table 3.3. Les coefficients γ_w,γ_{sh} dans les facteurs de lissage ont pour valeur $\gamma_w = \gamma_{sh} = 0.5$ Å. Les valeurs respectives des cut-offs $r_{c,sh}$ et $r_{c,w}$ sont 5.5 Å et 10.17 Å. Le cut-off pour la partie répulsive, $r_{c,rep}$, est égal à 1.75 Å pour les interactions O-O et 1.27 Å

α-β	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\rho_{\alpha\beta}$ (Å)	$C_{\alpha\beta}$ (eV Å^6)	$D_{\alpha\beta}$ (Å eV^{-12})	$E_{\alpha\beta}$ (eV Å^{-1})	$F_{\alpha\beta}$ (eV)
O-O	1388.7730	0.3623	175.0	1.51166281	−14.97811134	39.0602602165
Si-O	18003.7572	0.2052	133.5381	1.42402882	−3.24749265	−15.86902056
Si-Si	872 360 308.1	0.0657	23.299907	0.0	0.0	0.0

Table 3.3 – Paramètres du potentiel Wolf BKS [10, 11].

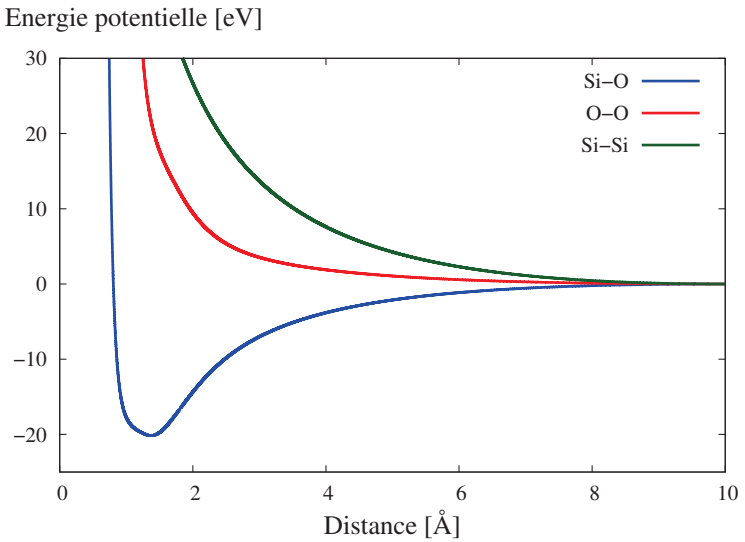


FIGURE 3.4 – Énergies d'interaction entre les atomes de Silicium et d'Oxygène pour le potentiel Wolf BKS tronqué par Carré et al. [10, 11]

pour Si-O. La figure 3.4 montre les différentes énergies d'interactions entre espèces dans la silice pour le potentiel Wolf BKS.

3.2.2 Analyse de clusters $(SiO_2)_n$ en statique moléculaire

La statique moléculaire est utilisée pour calculer les énergies de clusters de silice (monomère, dimère, trimères et tétramères). Le rôle des effets de surface est d'autant plus important lorsque la taille du système diminue. C'est pourquoi il est intéressant de reproduire des clusters de silice contenant seulement quelques atomes et de calculer leur énergie totale et de liaison afin de les comparer avec d'autres résultats de statique moléculaire et de DFT (Density Functional Theory). Dans notre étude, les atomes sont initialement placés aux coordonnées données par Harkless et al. [12] puis une minimisation de l'énergie potentielle est appliquée en utilisant la technique du gradient conjugué. Les énergies totales et de liaison après minimisation à 0 K sont comparées avec celles de Harkless qui utilise le potentiel empirique de Tsuneyuki et al. (TTAM) [89]. Ce potentiel possède également un terme d'interactions coulombiennes. Nous comparons aussi nos résultats avec ceux de Nayak et al. [90] en DFT.

Le premier cluster étudié est un monomère (Fig. 3.5) avec une forme linéaire et symétrique ($D_{\infty h}$). Il est composé d'un atome de Silicium positionné entre deux atomes d'Oxygène. Le deuxième cluster est un dimère (Fig. 3.5), formé de deux atomes de Silicium connectés par un pont d'atomes d'Oxygène. Deux trimères avec des symétries D_{3h} et D_{2d} sont aussi étudiés (Fig. 3.6). Le premier trimère possède une structure plane tandis que le second est une combinaison de deux dimères liés dans deux plans orthogonaux.

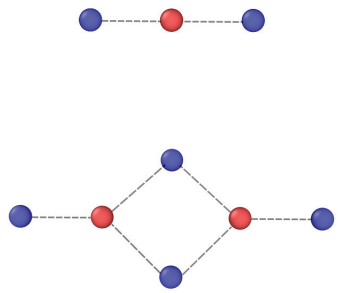


FIGURE 3.5 – Monomère de silice avec une symétrie $D_{\infty h}$ (haut) et dimère avec une symétrie D_{2h} (bas). Les atomes de Silicium et d'Oxygène sont respectivement en rouge et bleu.

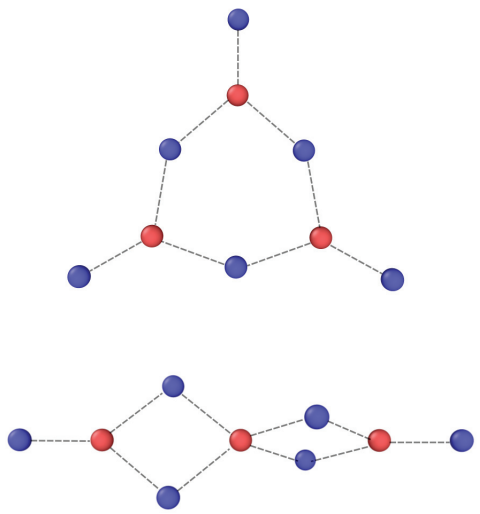


FIGURE 3.6 – Trimères de silice avec des symétries D_{3h} (haut) et D_{2d} (bas).

Finalement, deux tétramères de silice (Fig. 3.7) sont étudiés. Ils peuvent être considérés comme la combinaison d'un trimère et d'un dimère. Le premier tétramère est un cluster linéaire avec une symétrie D_{2h} qui peut être perçu comme la combinaison d'un trimère D_{2d} et d'un dimère D_{2h}. Le second tétramère possède une symétrie C_{2v} et représente la combinaison d'un trimère D_{3h} et d'un dimère D_{2h}. Ces deux clusters sont chacun contenus dans deux plans orthogonaux. D'autres clusters plus grands et plus complexes peuvent être étudiés [12], cependant, le but de ce travail n'est pas de rechercher de nouveaux clusters plus exotiques mais de vérifier que les énergies obtenues avec les deux potentiels sont comparables.

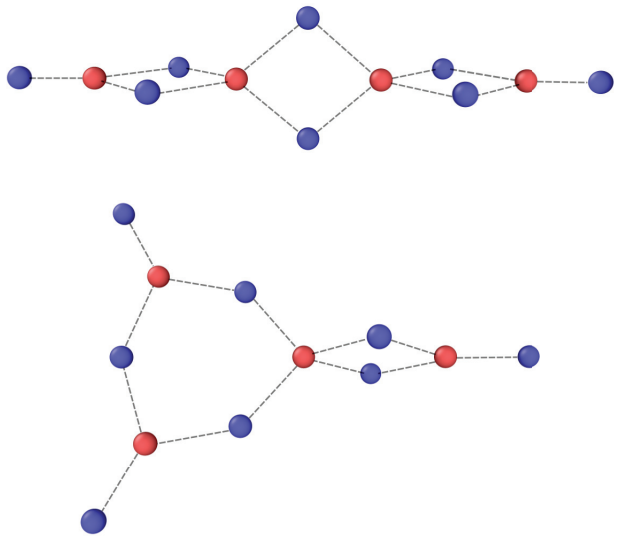


FIGURE 3.7 – Tétramères de silice avec des symétries D_{2h} (haut) et C_{2v} (bas).

3.2.3 Étude des propriétés d'agrégats de silice en dynamique moléculaire

Des agrégats sphériques de silice amorphe contenant des surfaces libres sont générés en dynamique moléculaire à haute température. La méthode de simulation s'inspire de l'étude de Roder et al. [79] et les différences pour les résultats entre les potentiels BKS et Wolf BKS sont discutés. Des atomes de Silicium et d'Oxygène sont initialement introduits, de manière aléatoire tout en conservant la stœchiométrie, dans une sphère qui correspond à la densité de la silice dense ($\approx$ 2200 kg.m^{-3}). Une minimisation d'énergie potentielle est effectuée pour éviter le chevauchement d'atomes. La dynamique du système en température est ensuite amorcée pour finaliser l'étape de préparation. L'intégration des équations du mouvement est réalisée à l'aide d'un algorithme de Verlet avec un pas de temps de 1.6 fs. Le thermostat de Langevin [91] dans l'ensemble NVT est appliqué pour contrôler la température du système. Dans ces simulations, le volume de la boite de simulation est bien plus grand que le volume de l'agrégat. La densité (et donc le volume) de l'agrégat peut varier, grâce à la présence des surfaces libres, tandis que le volume de la boite de simulation est conservé. La température du système est amenée de 0 K à une température maximale (T_{max}) en 40 000 pas de temps. Tout en conservant la température à T_{max}, la moyenne de l'énergie potentielle est ensuite calculée sur 60 000 pas de temps (étape de relaxation). Les moments linéaires et angulaires de l'agrégat sont ramenés à zéro tous les 100 pas de temps pour éviter un mouvement global du corps rigide de l'agrégat. Les simulations sont portées à T_{max} = 4300 K, 4000 K, 3400 K, 3000 K et 2750 K. Trois structures avec des tailles croissantes ont été étudiées, N = 1296, 4608 et 13824 où N est le nombre total d'atomes.

Les énergies potentielles sont calculées et comparées à celles obtenues avec un bulk de silice dense en conditions aux limites périodiques. Cette structure bulk est générée en plaçant de

manière aléatoire des atomes de Silicium et d'Oxygène, avec la bonne stœchiométrie et densité ($\approx$ 2200 kg.m^{-3}) dans une boite de simulation en conditions aux limites périodiques. Une minimisation d'énergie à 0 K est effectuée grâce à la technique du gradient conjugué pour éviter une nouvelle fois le chevauchement d'atomes. Finalement, la dynamique du système est amorcée et une moyenne de l'énergie potentielle est calculée aux températures T_{max} sur l'étape de relaxation en suivant la même procédure que pour les agrégats. Le bulk contient 8016 atomes et est équilibré dans l'ensemble NPT grâce à un barostat de Berendsen [92]. La température est contrôlée avec un thermostat de Langevin [91]. Puisque le nombre total d'atomes est différent entre le bulk et les agrégats, les énergies potentielles totales sont normalisées par le nombre d'atomes. La différence d'énergie potentielle, Δe_{pot}, entre le bulk, e_{pot}^{bulk}, et les agrégats, $e_{pot}(N)$ est l'énergie de surface, E_s. Elle dépend du nombre total d'atomes N, différent pour chaque agrégat :

$$\Delta e_{pot} \equiv e_{pot}(N) - e_{pot}^{bulk} = \frac{E_s}{N}. \tag{3.12}$$

L'énergie de surface par unité de surface, ε, peut être calculée à partir de la surface de l'agrégat, S, et de la densité, ρ, en nombre d'atomes :

$$\frac{E_s}{N} = \frac{\varepsilon\ S}{N} = \frac{\varepsilon\ 4\pi r_0^2}{N}, \tag{3.13}$$

$$\frac{E_s}{N} = \varepsilon\ 4\pi\ \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3}\ N^{-1/3}. \tag{3.14}$$

où S est approximé par la surface d'une sphère de rayon r_0, qui est une moyenne dans les trois directions (Ox), (Oy), (Oz) du rayon de l'agrégat pendant l'étape de relaxation. Cette évaluation de la surface reste une approximation puisque à hautes températures, les agrégats sont rugueux et aurait tendance à s'évaporer pour des temps de simulation plus longs. Par ailleurs, la forme de l'agrégat n'est pas parfaitement sphérique (Fig. 3.8).

Dans le but de comparer nos résultats avec ceux de Roder et al. [79], les agrégats sont divisés en trois zones : le shell (couleur bleue), la zone de transition et le cœur (couleur violette). L'épaisseur du shell qui correspond à la surface de l'agrégat est de 5Å. La zone de transition entre le shell et le cœur a une épaisseur de 3 Å. Les atomes localisés à l'intérieur du cœur montrent des propriétés comparables à celles du bulk de silice. Des propriétés structurales comme les fonctions de distribution radiales, angulaires et la distribution de rings sont calculées et discutées entre les deux potentiel BKS. Le but est de comparer ces potentiels sur les propriétés cœur/surface des agrégats et de montrer que le Wolf BKS avec ses interactions coulombiennes tronquées reproduit les mêmes défauts de surface que le BKS d'origine.

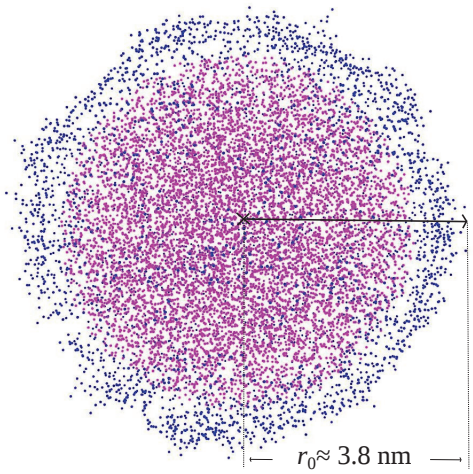


FIGURE 3.8 – Vue d'un agrégat de silice amorphe. La zone shell est en bleu alors que le coeur est en violet. Les atomes de la zone de transition ne sont pas représentés sur cette image. N=13824, T= 3000 K

3.3 Analyse des clusters

Les résultats pour les potentiels Wolf BKS et BKS concernant les énergies totales des clusters sont résumés dans la table 3.4. Les énergies des monomères sont utilisées pour calculer les énergies de liaison de chaque cluster (Fig. 3.9). La définition de l'énergie de liaison proposée par Harkless et al. [12] correspond à l'énergie nécessaire pour que n molécules de SiO_2 forment un cluster $(SiO_2)_n$.

3.3.1 Monomère

Après minimisation, la distance inter-atomique Si-O est de 1.43 Å pour les deux potentiels BKS. Harkless et al. [12] ont obtenu une valeur de 1.46 Å avec le potentiel TTAM. Nayak et al. [90] , quant à eux, ont trouvé une valeur de 1.53 Å avec des calculs de DFT. Cependant, il serait imprudent de conclure sur ces résultats puisque il n'existe pas de valeurs expérimentales publiées pour des monomères de SiO_2 isolés.

3.3.2 Dimère

Selon la figure 3.9, les deux potentiels BKS fournissent la même valeur d'énergie de liaison pour le dimère. Harkless [12] a obtenu une énergie totale de -94.8 eV et une énergie de liaison de -5.3 eV avec le potentiel TTAM. Le résultat DFT de Nayak [90] concernant l'énergie de liaison est de -3.7 eV. Même si les deux potentiels BKS surestiment cette valeur (tout comme le potentiel TTAM), ces résultats peuvent être considérés comme acceptables sachant que ces

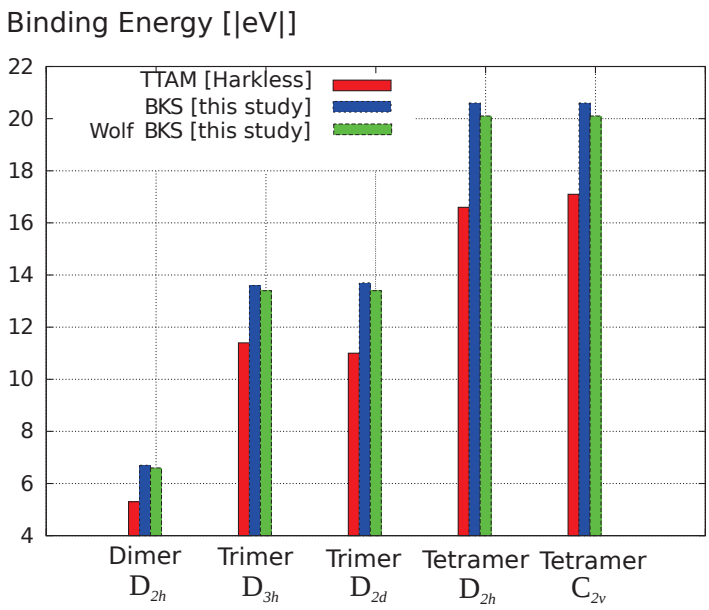


FIGURE 3.9 – Énergies de liaison pour les potentiels TTAM [12], BKS [13] et Wolf BKS [10].

potentiels empiriques n'ont pas été développés pour reproduire des énergies de clusters mais ont été paramétrisés sur les propriétés du bulk de silice. Pour de simples dimères avec des effets de surface si importants, le potentiel Wolf BKS reproduit la même énergie de liaison que le BKS original, démontrant que la stabilité des dimères est équivalente dans les deux cas.

3.3.3 Trimères

Les énergies de liaison pour les trimères (Fig. 3.9) peuvent être comparées avec celles obtenues par Raghavachari, citées dans l'étude d'Harkless, en calculs *ab initio* [12]. Ses valeurs sont -8.2 eV et -9.2 eV pour les clusters D_{3h} et D_{2d}, respectivement. De même que pour le dimère, nos résultats pour les potentiels BKS surévaluent tous les deux ceux obtenus avec le potentiel TTAM et les calculs *ab initio* [12]. La même conclusion que pour les énergies de liaison du dimère peut être tirée : les deux trimères montrent la même stabilité avec les potentiels BKS et Wolf BKS.

3.3.4 Tétramères

Les résultats pour les énergies de liaison des tétramères sont dans le prolongement de ceux pour les dimères et trimères. Les deux potentiels BKS ont besoin de la même énergie pour séparer un cluster en n molécules de SiO_2. Cette énergie est encore une fois supérieure à celle du potentiel TTAM.

3.3.5 Discussion sur la stabilité des clusters

La stabilité des clusters est surestimée par les deux potentiels BKS par rapport aux résultats de Harkless et Nayak. Afin de comparer avec plus de précision ces résultats avec les calculs DFT de Nayak [90], nous devons introduire l'énergie de liaison totale. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour séparer les clusters en atomes infiniment lointains. Cette énergie de liaison totale est définie comme :

$$E_b = E(SiO_2)_n - nE(Si) - 2nE(O) \tag{3.15}$$

où $E(..)$ sont les énergies totales des clusters ou atomes. L'énergie totale des clusters en statique moléculaire correspond à l'énergie de liaison totale des résultats DFT de Nayak. Celui-ci a montré [90] que les potentiels empiriques comme TTAM [89] ne reproduisent pas avec fiabilité les énergies des clusters de silice alors que leur structure et leurs distances interatomiques sont proches des résultats DFT. En terme d'énergie de liaison totale (Tab. 3.4), tous les potentiels empiriques surestiment les valeurs obtenues en DFT. Cependant, il n'est pas négligeable de noter que le Wolf BKS est le plus proche de ces résultats DFT [90]. L'énergie potentielle du Wolf BKS a été légèrement translatée vers des valeurs plus basses à cause de la troncation des interactions coulombiennes. Cette translation cumulée à l'ajout d'interactions positives (répulsives) entre atomes Si-Si contribue à diminuer les valeurs des énergies de liaison totales en comparaison du BKS original.

En conclusion, cette sous-section a montré que le Wolf BKS est capable de reproduire les

[eV]	Φ_{DMOL}	Φ_{TTAM}	Φ_{BKS}	$\Phi_{Wolf\ BKS}$
Monomère ($D_{\infty h}$)	13.43	-44.7	-47.9	-36.2
Dimère (D_{2h})	30.56	-94.8	-102.5	-79.0
Trimère (D_{3h})	-	-145.6	-157.3	-122.0
Trimère (D_{2d})	48.12	-145.2	-157.4	-122.0
Tétramère (D_{2h})	65.65	-195.5	-212.2	-164.9
Tétramère (C_{2v})	-	-196.0	-212.2	-164.9

Table 3.4 – Énergies de liaison totales des clusters $(SiO_2)_n$ qui correspondent à l'énergie potentielle totale en statique moléculaire. Les Φ_{DMOL} sont les résultats DFT de Nayak [90] et Φ_{TTAM} ceux de Harkless [12] avec le potentiel TTAM. Φ_{BKS} et $\Phi_{Wolf\ BKS}$ correspondent à nos résultats pour les potentiels BKS et Wolf BKS.

mêmes structures et énergies de liaison de clusters de SiO_2 que le BKS original. Les énergies nécessaires pour former des clusters $(SiO_2)_n$ (Fig. 3.9) à partir de n molécules de SiO_2 sont globalement comparables entre tous les potentiels empiriques étudiés et particulièrement entre les deux potentiels BKS. Concernant les énergies de liaison totales, elles diffèrent entre tous les potentiels empiriques. Puisque les énergies obtenues avec le Wolf BKS sont plus proches des valeurs DFT, la description énergétique de clusters $(SiO_2)_n$ par ce potentiel tronqué peut être considérée comme plus fiable qu'avec le BKS original au regard des énergies de liaison totales.

3.4 Agrégats de silice amorphe

Les agrégats offrent la possibilité de tester la capacité du potentiel Wolf BKS à reproduire les surfaces de silice amorphe. Une extension naturelle consiste à générer par la suite des structures de silice nanoporeuse avec de grands taux de surface spécifique couplés à de gros volumes. Idéalement, puisque les aérogels sont composés d'un squelette solide nanoporeux, le potentiel interatomique devrait reproduire correctement à la fois les propriétés structurales du bulk et des surfaces de silice. Notre référence pour comparer les surfaces libres d'agrégats de silice est l'étude de Roder et al. [79] qui utilise le potentiel BKS original. Bien que celui-ci surestime le nombre de rings n=2 par rapport aux calculs *ab initio* [82], la dynamique des surfaces libres est globalement bien décrite en terme de propriétés énergétiques et structurales [82, 79].

3.4.1 Caractérisation énergétique

Les énergies potentielles obtenues avec le potentiel Wolf BKS (normalisées par N, le nombre total d'atomes) pour les trois d'agrégats décrits dans la section 3.2.3 sont présentées dans la figure 3.10. La différence d'énergie potentielle entre le bulk et les agrégats, Δe_{pot}, croît lorsque la taille des agrégats diminue. Ce phénomène est dû à la contribution de l'énergie associée à la présence des surfaces libres qui devient dominante lorsque le rapport surface/volume augmente. L'insert dans la figure 3.10 montre l'énergie de surface $\frac{E_s}{N}$ en fonction de $N^{-1/3}$, calculé à partir de l'équation (3.14). Les lignes dans l'insertion sont les régressions linéaires liées aux données pour les températures 4300 K, 3400 K et 2750 K. L'énergie de surface par unité de surface, ε, peut être calculée à partir de la pente de ces régressions obtenues aux différentes températures. Ces résultats indiquent que la pente décroît lorsque la température augmente. Cette observation est en bon accord avec les valeurs expérimentales [81] et avec les résultats de Roder et al. [79].

En approximant la surface de l'agrégat par une sphère de rayon r_0, il est possible de calculer l'énergie de surface par unité de surface ε. En utilisant le potentiel BKS original pour des agrégats avec N=1296, 4608, 13824, r_0 est égal à 16.8 Å, 26.1 Å and 38.2 Å, respectivement. Les valeurs pour le potentiel Wolf BKS sont globalement équivalentes avec r_0=17.5 Å, 26.2 Å et 37.9 Å. Ces valeurs de r_0 ont été moyennées dans le temps et dans les trois directions de l'espace (Ox), (Oy), (Oz) pendant l'étape de relaxation. Comme discuté dans la section 3.2.3, la forme de

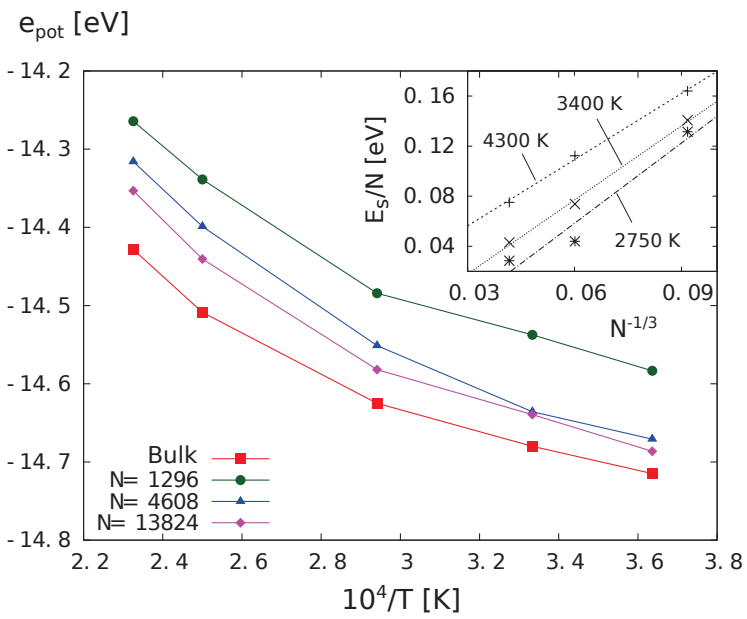


FIGURE 3.10 – Énergie potentielle $e_{pot}[eV]$ en fonction de $10^4/T[K]$ pour le potentiel Wolf BKS. Le graphique inséré montre la dépendance de l'énergie de surface $\Delta e_{pot} \equiv \frac{E_s}{N}$ avec $N^{-1/3}$, selon l'équation (3.14) à 4300 K, 3400 K et 2750 K.

l'agrégat n'est pas parfaitement sphérique. On peut donc considérer que ces valeurs de r_0 sont très proches, considérant l'approximation faite sur la définition des surfaces. Dans les résultats de simulation, r_0 ne varie pas de manière significative avec la température. Cette observation est en accord avec les résultats de Roder et al. [79] qui ont montré que le rayon de l'agrégat est très peu dépendant de la température puisque le coefficient de dilatation thermique est très petit. Ces valeurs de r_0 sont ensuite utilisées pour calculer la densité, ρ, des agrégats.

Pour le bulk à 300 K, les deux potentiels BKS donnent une densité de la silice dense à 2200 kg.m^{-3}, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale de 2200 kg.m^{-3} à température ambiante [81]. La densité des agrégats est de 2000 kg.m^{-3} aux hautes températures atteintes dans le cadre de cette étude et avec les deux potentiels. Cela montre que l'introduction du cut-off sur les interactions coulombiennes longue-distances n'influe pas de manière significative sur la densité globale des agrégats où les effets de surface jouent un rôle important.

L'énergie de surface par unité de surface est ensuite calculée à chaque température à partir de l'équation (3.14), en utilisant la densité (en nombre d'atomes N) et la pente de $\frac{E_s}{N}$ en fonction de $N^{-1/3}$ (Fig. 3.10). La valeur expérimentale pour la tension de surface à 2000 K est de 0.33 $\pm$ 0.04 N.m^{-1} [81]. La figure 3.11 montre que les énergies de surface calculées avec les potentiels Wolf BKS et BKS surestiment la valeur expérimentale, en prenant en compte la différence de température. En effet, l'énergie de surface calculée en dynamique moléculaire, ε, ne peut être que supérieure à la valeur expérimentale à cause de la contribution entropique dans l'énergie libre qui n'est pas prise en compte dans les simulations [79]. Dans la définition

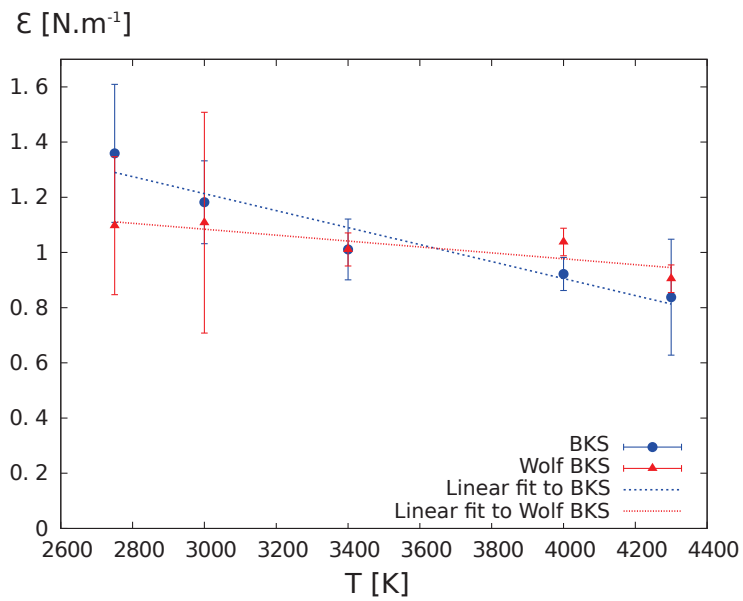


FIGURE 3.11 – Énergie de surface par unité de surface pour les deux potentiels BKS. Les barres d'erreur sont calculée à partir des erreurs asymptotiques obtenues des régressions linéaires de la figure 3.10.

de l'énergie libre (eq. (3.16)), le second terme entropique ne peut être calculé en dynamique moléculaire ce qui tend à surévaluer les énergies de surface de la figure 3.11.

$$F = U - TS. \tag{3.16}$$

Où F correspond à l'énergie libre, U à l'énergie interne du système, T à la température et S à l'entropie. Les pentes obtenues dans la figure 3.11 sont de (-30.7 ± 5) .10^{-3} N.m^{-1} par 100 K et (-10.7 ± 4) .10^{-3} N.m^{-1} par 100 K, respectivement, pour les potentiels BKS et Wolf BKS. La valeur expérimentale pour la tension de surface est de -10.10^{-3} N.m^{-1} par 100 K [81]. Roder et al. [79] ont obtenu une valeur de (-17 ± 9) .10^{-3} N.m^{-1} par 100 K. Nos résultats correspondant au BKS original, diffèrent de ceux de Roder et al.. Cependant, l'incertitude sur le calcul de la pente est importante et les valeurs d'énergie de surface restent tout de même comparables. La pente obtenue avec le Wolf BKS est inférieure à celle du BKS original. Cette comparaison entre les deux potentiels est moins satisfaisante. Elle est néanmoins à relativiser puisque la pente du Wolf BKS est plus proche de la valeur expérimentale. En considérant le temps de calcul gagné en utilisant le potentiel tronqué et sa cohérence concernant l'évolution de l'énergie de surface en fonction de la température avec la valeur expérimentale, nous considérons que le potentiel Wolf BKS peut être utilisé à la place du BKS original pour la description énergétique des surfaces de silice amorphe.

3.4.2 Fonctions de distribution radiale

Les propriétés structurales comme les fonctions de distribution radiale, angulaire et les distributions de rings sont étudiées ici. Afin d'obtenir une statistique suffisante, ces propriétés sont comparées pour le plus grand des agrégats (N=13824) entre le cœur (core) et la surface (shell). En accord avec le code de couleur utilisé dans la figure 3.8 pour l'illustration de l'agrégat, le bleu correspond à la zone shell et le violet à la zone du cœur pour tous les graphiques subséquents. Notons que les atomes de la zone de transition ne sont pas représentés sur l'image de l'agrégat 3.8. Les propriétés structurales ont toutes été calculées à 3000 K afin de comparer nos résultats avec ceux de Roder et al. [79].

La fonction de distribution radiale (rdf), $g_{\alpha\beta}(r)$, représente la probabilité de trouver une paire d'atomes de types α, β séparés par une distance r (Fig. 3.12). Dans un système homogène qui contient plusieurs espèces d'atomes, elle prend la forme :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \Gamma_{\alpha\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \frac{1}{4\pi r^2} \, \delta(r - \mid \vec{r_i} - \vec{r_j} \mid) \right\rangle \tag{3.17}$$

avec

$$\Gamma_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{N}{\rho N_\alpha (N_\alpha - 1)} & \alpha = \beta \\ \frac{N}{\rho N_\alpha N_\beta} & \alpha \neq \beta \end{cases} \tag{3.18}$$

où ρ est la densité du système et N, N_α, N_β sont les nombres d'atomes totaux, de l'espèce α et de l'espèce β. Cette fonction est normalisée par $4\pi r^2$ dans le bulk de silice. Pour un système

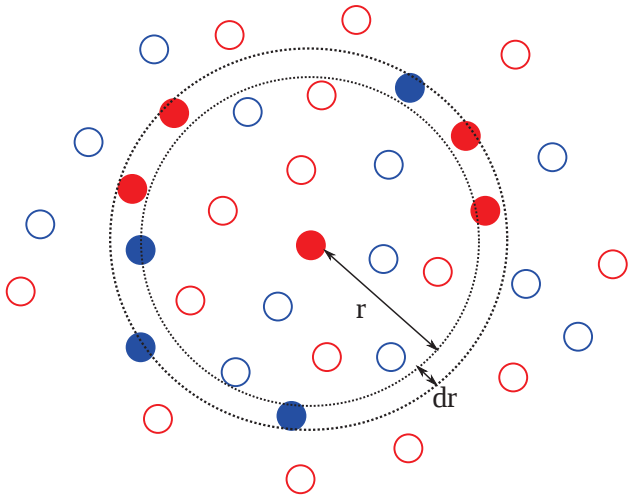


FIGURE 3.12 – Principe de calcul de la fonction de distribution radiale : évaluation du nombre d'atomes de types α, β situés entre r et $r + dr$. Le code couleur sert à différencier les atomes α des atomes β.

hétérogène, cette normalisation [93] est adaptée pour assurer que les $g_{\alpha\beta}(r)$ tendent vers l'unité lorsque r tend vers l'infini. De plus, lorsque α est choisi dans la zone shell, β peut être restreint aux autres zones (transition ou cœur). Cette précaution est nécessaire puisqu'il y a beaucoup moins de voisins aux longue-distances à la surface que dans le cœur. Les deux potentiels BKS conduisent à des structures plus hétérogènes en surface qu'en cœur. Cette hétérogénéité se traduit par des fonctions $g_{\mathrm{SiSi}}(r)$ et $g_{\mathrm{OO}}(r)$ dont les premiers pics (premiers voisins) sont légèrement plus larges. Pour $g_{\mathrm{SiO}}(r)$, la distribution ne varie pas de manière significative lors de la transition du cœur vers la surface pour les deux potentiels. Cela signifie que ces liens sont forts et ne sont pas influencés par l'environnement de surface. La fonction $g_{\mathrm{SiSi}}(r)$ à 2.5 Åprésente une épaule qui n'existe qu'à la surface et qui est en accord avec les résultats de Roder et Rarivomanantsoa

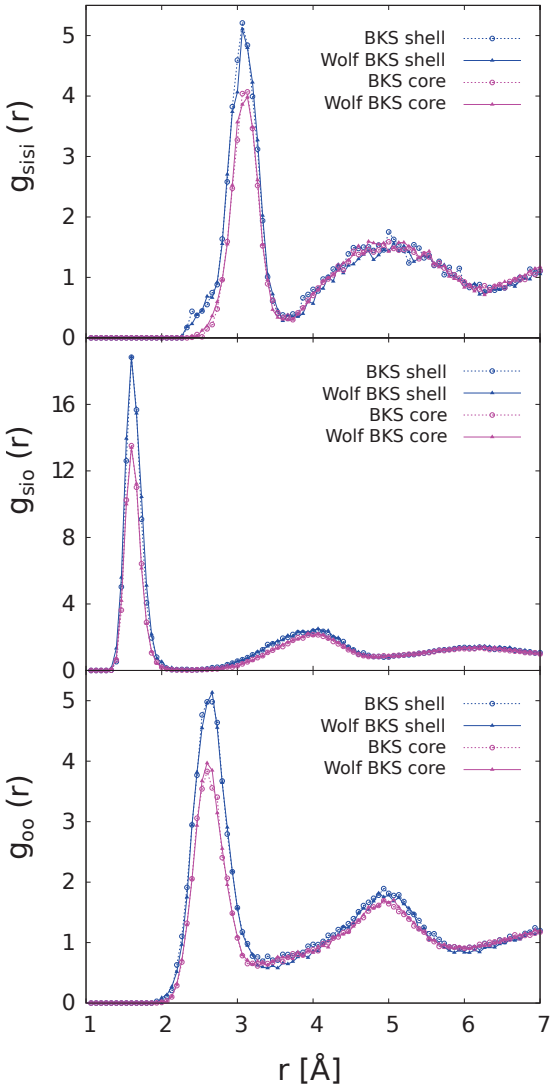


FIGURE 3.13 – Fonctions de distribution radiale $g_{\alpha\beta}(r)$ pour les deux potentiels BKS au coeur de l'agrégat (core) et à sa surface (shell).

[79, 78]. D'après ces auteurs, cette épaule est liée à l'émergence de nouveaux rings n=2 en surface. Il est encourageant de noter que ces défauts de surface sont bien reproduits par le potentiel Wolf BKS et très similaires à ceux prédits par le BKS original.

3.4.3 Fonctions de distribution angulaire

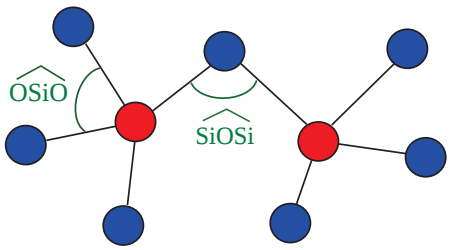


FIGURE 3.14 – Représentations des angles $\widehat{\mathrm{OSiO}}$ et $\widehat{\mathrm{SiOSi}}$ dans une structure tétraédrique de silice. Les atomes en rouge correspondent au Silicium et en bleu à l'Oxygène.

Nous nous intéressons ici aux angles intra-tétraédraux ($\widehat{\mathrm{OSiO}}$) et inter-tétraédraux ($\widehat{\mathrm{SiOSi}}$) en surface et au cœur de l'agrégat (Fig. 3.14). Les fonctions de distribution angulaire sont tracées dans la figure 3.15. Pour les angles intra-tétraédraux, la distribution peut être assimilée à une fonction gaussienne qui présente un écart type plus petit dans le cœur que dans la zone shell. Cela montre que les angles intra-tétraédraux sont plus dispersés autour de 109° dans la zone shell que dans le cœur. La surface est donc plus hétérogène. Pour les angles inter-tétraédraux, on observe avec les deux potentiels une translation de 10° vers des angles plus petits dans la zone shell. En effet, ces angles caractérisent les liens entre les molécules de SiO_4. Ces liens sont plus simples à déformer que ceux qui sont à l'intérieur des tétraèdres de SiO_4. Un type différent d'angle inter-tétraédral est observé à 100° dans la zone shell. Ces nouveaux angles sont associés à la présence de rings n=2 et à l'épaule déjà mentionnée dans la fonction de distribution radiale $g_{\mathrm{SiSi}}(r)$. Ces résultats montrent, encore une fois, que les deux potentiels BKS reproduisent les surfaces de silice amorphe avec les mêmes caractéristiques et hétérogénéités.

3.4.4 Distribution de la taille des rings

La dernière propriété structurale étudiée est la distribution de la taille des rings. Comme défini dans la section 3.1, un ring est le plus petit chemin fermé d'atomes Si-O consécutifs dans la silice. Le premier atome Si considéré dans le chemin est aussi le dernier afin d'obtenir un ring fermé. Seuls les rings dits primitifs, qui ne peuvent pas être décomposés en deux rings plus petits, sont étudiés afin de ne prendre en compte que les plus petits chemins. La statistique sur les rings a été calculée avec le code open source R.I.N.G.S. [94]. La taille n du ring est définie comme le nombre d'atomes Si dans le chemin fermé.

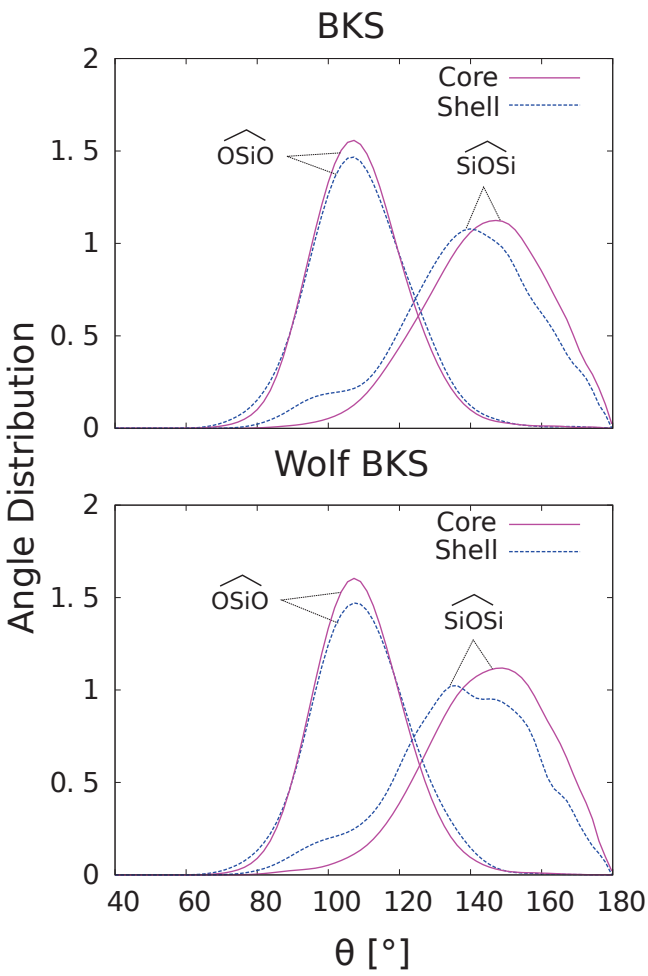


FIGURE 3.15 – Fonctions de distribution angulaire, comparées entre le cœur et la zone shell de l'agrégat avec le BKS original et le Wolf BKS.

La distribution de la taille des rings est montrée, pour une température de 3000 K, dans la figure 3.16. Ces résultats sont très comparables à ceux obtenus par Roder et. al [79]. Dans le cœur de l'agrégat, où les propriétés sont similaires à celles du bulk, les rings de taille n=6 sont présents avec la plus haute probabilité pour les potentiels BKS et Wolf BKS. Pour des valeurs plus petites de n, les deux potentiels donnent exactement les mêmes résultats pour $P(n)$. Pour des valeurs de n plus grandes, une légère dispersion est observée, cependant, la tendance globale reste similaire. Pour la zone shell, les plus hautes probabilités sont obtenues pour n=5 et n=4 pour le BKS et le Wolf BKS, respectivement. La figure 3.16 montre que la taille des rings localisés à la surface est translatée vers des valeurs plus petites pour les deux potentiels. Cette tendance est plus prononcée pour le Wolf BKS qui montrent des valeurs de $P(n)$ plus élevées pour n=3 et n=4. Puisque les petits rings sont plus rigides que les plus grands, on peut s'attendre à ce que le potentiel Wolf BKS conduise à des propriétés mécaniques aux surfaces légèrement plus rigides.

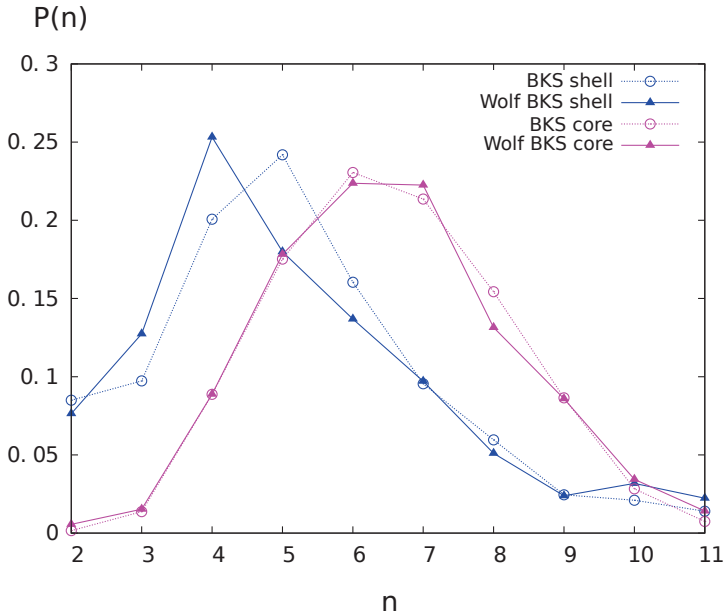


FIGURE 3.16 – Distribution de la taille des rings pour le coeur et la surface (shell) de l'agrégat à 3000 K avec les deux potentiels BKS.

Les plus petits rings (n=2 and 3), qui sont presque absents dans le bulk, sont présents à la surface pour les deux potentiels. Cette observation est en accord avec les résultats de Roder et. al [79]. Ces nouveaux rings avec de petits angles peuvent être observés dans les fonctions de distribution angulaires (Fig. 3.15) et sont liés à l'apparition de nouveaux angles inter-tétraédraux dans la zone shell à 100°. De manière plus générale, l'évolution de la distribution de la taille des rings lors de la transition du bulk vers la surface est en bon accord entre les deux potentiels. Puisque les rings sont translatés vers des valeurs légèrement plus basses avec le Wolf BKS, on peut s'attendre à ce que les surfaces simulées avec ce potentiel conduisent à des propriétés élastiques plus rigides que celles simulées avec le BKS original.

3.5 Le potentiel Wolf BKS pour les grands volumes d'aérogels de silice

La mise en application du potentiel BKS et l'étude détaillée d'objets de silice amorphe, différents de par leur densité, leur taille et leur texture apportent une base solide de compréhension et d'analyse des propriétés texturales. C'est un atout majeur pour évoluer vers la simulation des propriétés mécaniques de matériaux ultra-poreux tels que les aérogels de silice. Un problème récurrent dans les simulations en dynamique moléculaire avec ces matériaux est la limitation à des volumes simulés trop petits pour l'évaluation correcte de leurs propriétés mécaniques. Jusqu'à maintenant, la taille des systèmes n'a pas dépassé 36 nm pour les études portant sur

les propriétés mécaniques [68]. En utilisant le potentiel Wolf BKS, le temps de calcul gagné en tronquant les interactions coulombiennes va permettre d'agrandir considérablement ces volumes.

Des simulations en parallèle ont été menées sur un système nanoporeux dont la taille est de l'ordre de 20 nm avec une densité de 250 kg.m^{-3}. Cet échantillon a été généré par la méthode "negative pressure rupturing" [18] qui sera détaillée dans le chapitre suivant. Cet exemple de structure poreuse contient environ 53000 atomes avec une grande surface spécifique (90 % de porosité). Pour une simple simulation de relaxation en température avec des conditions limites périodiques, les deux potentiels BKS et Wolf BKS sont testés sur le même processeur 16 cœurs et les temps CPU associés (en s/atome/step) sont présentés dans le tableau 3.5. Une sommation d'Ewald est nécessaire pour évaluer le terme coulombien du BKS original.

	BKS	Wolf BKS
Temps CPU (s/atome/step)	5.3 .10^{-2}	1.8 .10^{-5}

Table 3.5 – Temps CPU en s/atome/step pour les deux potentiels sur un système nanoporeux d'environ 53000 atomes en conditions limites périodiques. Les deux simulations ont été effectuées sur le même processeur.

Sur le même processeur, un rapport de 3 ordres de grandeur en terme de temps CPU par atomes par pas de calcul est observé entre le BKS original et le Wolf BKS. Le gain en temps de calcul induit par l'utilisation du potentiel tronqué peut ensuite être mis à profit pour générer des volumes de silice nanoporeuse plus importants. La figure 3.17 illustre un échantillon de 100 nm en taille contenant plus de 7.5 millions d'atomes. Avec le Wolf BKS, 2 jours sont nécessaires pour créer cette structure sur un super-calculateur en parallèle sur 12 noeuds, 192 processeurs. Dans les mêmes conditions, le temps de calcul nécessaire pour générer la même structure avec le BKS original serait de plus d'un millier de jours. Cette échelle de temps et d'espace atteinte pour les volumes simulés en utilisant le potentiel Wolf BKS ouvre la possibilité d'étudier précisément les propriétés mécaniques des aérogels de silice à l'échelle nanométrique avec des simulations atomistiques.

3.6 Conclusions sur les propriétés de surface de la silice amorphe

Nous avons montré que la troncation des interactions coulombiennes longue-distances du potentiel BKS effectuée avec la méthode de Wolf par Carré et al. [10] peut reproduire correctement le cœur et les surfaces de silice amorphe. Le choix du potentiel BKS a été motivé par des études précédentes qui ont prouvé sa capacité à générer des surfaces de silice amorphe avec des propriétés structurales et énergétiques en accord avec les valeurs expérimentales [79, 82]. Sa version tronquée permet de réduire considérablement le temps de calcul. Une autre application possible

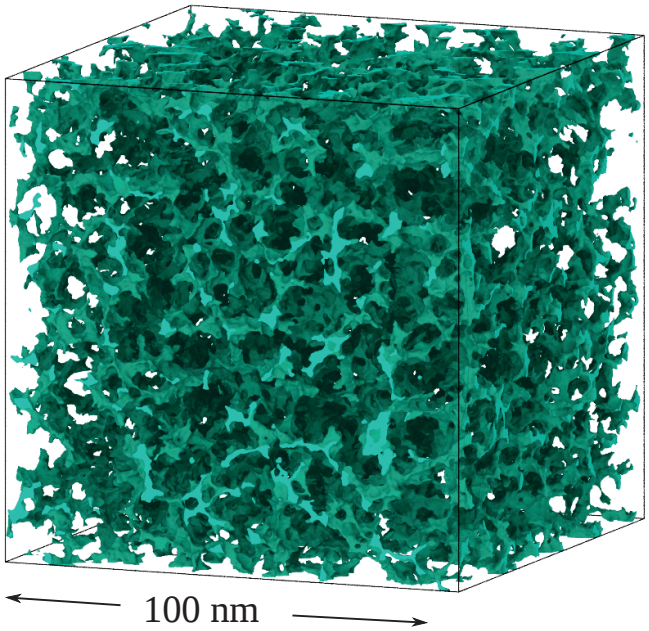


FIGURE 3.17 – Nano-structure ultra-poreuse (90% de porosité) avec plus de 7.5 millions d'atomes générée avec le potentiel Wolf BKS.

pour la troncation est l'usage du potentiel pour coupler des conditions aux limites périodiques avec des conditions aux bords libres dans un même système. En effet la sommation d'Ewald nécessite la périodicité du système dans chaque direction de l'espace ce qui peut être problématique pour certaines études impliquant la création de surfaces libres. Plus d'informations sur les bénéfices de la troncation d'Ewald peuvent être trouvées dans les études de Fennell et al. [88] et Gdoutos et al. [95]. Cette troncation et les gains en temps CPU qu'elle permet ouvre de nouvelles possibilités pour les simulations atomistiques des matériaux nanoporeux à grande surface spécifique. En particulier, elle permet d'étudier en dynamique moléculaire des systèmes d'aérogels de silice avec plusieurs millions d'atomes (Fig. 3.17). A notre connaissance, de telles simulations n'ont pas encore été menées ni publiées. Elles pourront ensuite être directement comparées aux images 3D des nanostructures d'aérogels de silice [4].

Pour une structure où les d'effets de surface sont maximaux (petites molécules de $(SiO_2)_n$), les deux potentiels BKS fournissent les mêmes énergies de liaison et les résultats sont comparables à ceux obtenus par Harkless et al. [12] avec le potentiel TTAM. Cependant, il est clair que ces potentiels empiriques ne sont pas capables de reproduire fidèlement les énergies obtenues avec les calculs DFT. En effet, des différences notables sont observées entre nos résultats pour les énergies de liaison totales (BKS et Wolf BKS) et les valeurs DFT de Nayak [90]. Néanmoins, il est intéressant de noter que les résultats obtenus avec le potentiel Wolf BKS sont plus proches de ceux obtenus avec la DFT, comparé au BKS original.

Des simulations en température ont permis d'évaluer la capacité des deux potentiels BKS à

reproduire les propriétés énergétiques et structurales des surfaces libres de silice amorphe. Les simulations inspirées de l'étude de Roder et. al [79] montrent des résultats moins satisfaisants lorsque l'on compare les deux potentiels d'un point de vue énergétique. Cependant, l'évolution de l'énergie de surface en fonction de la température est en meilleur accord avec les valeurs expérimentales avec le potentiel Wolf BKS. En terme d'énergie de surface, il n'y a donc aucune restriction à utiliser ce potentiel au lieu de sa version originale non-tronquée.

Les propriétés structurales comme les fonctions de distribution radiales, angulaires et la distribution de la taille des rings ont été comparées à 3000 K sur l'agrégat le plus grand (N=4608). Les résultats obtenus avec le BKS et sa version tronquée montrent, comme prévu, des structures plus désordonnées et hétérogènes en surface. Les distributions en taille des rings sont translatées vers des valeurs plus petites lorsque l'on migre du cœur vers la surface de l'agrégat dû aux effets de surface. En accord avec les résultats de Roder et al. [79], des petits rings (n=2,3) apparaissent en surface avec les deux potentiels. Le comportement global du système, lorsque l'on considère la transition du cœur vers la surface de l'agrégat, est très similaire entre les deux potentiels. C'est pourquoi, la version du potentiel BKS avec un cut-off sur les interactions longue-distances introduite par Carré et al. [10] peut être utilisée pour reproduire avec justesse des systèmes comprenant de larges surfaces spécifiques.

L'objectif du prochain chapitre sera d'utiliser le gain en temps de calcul qu'implique la troncation du BKS pour générer des nanostructures d'aérogel de silice volumineuses et étudier les propriétés mécaniques de volumes représentatifs de ces structures.

Chapitre 4

Propriétés mécaniques des aérogels de silice

Sommaire

4.1 Introduction **52**

4.2 Méthodes **57**

4.2.1 Génération de structures nanoporeuses 57

4.2.2 Caractérisations structurales 59

4.2.3 Caractérisations mécaniques 61

4.2.4 Nanofils denses de silice 63

4.3 Caractérisation structurale du système nanoporeux **64**

4.3.1 Relaxation de la structure nanoporeuse 64

4.3.2 Dimension fractale 66

4.3.3 Distribution en taille des pores 68

4.3.4 Conclusion sur la caractérisation 69

4.4 Comportement mécanique des aérogels de silice **70**

4.4.1 Nanofils denses 70

4.4.2 Comportement hystérétique des aérogels de silice 73

4.4.3 Effet de taille de la boite de simulation 78

4.4.4 Module élastique 80

4.4.5 Comparaison des comportements en traction et compression 82

4.4.6 Mécanismes de déformation lors d'essais en traction uniaxiale 86

4.4.7 Effet du volume de l'échantillon sur la contrainte maximale 89

4.5 Conclusion **90**

4.1 Introduction

Les aérogels dédiés à la superisolation thermique possèdent, comme décrit dans le chapitre 1, des microstructures qui comportent une très forte proportion de nanopores. Villemot et al. [96] et Lépinay et al. [97] proposent une méthode de dynamique moléculaire capable de générer des nanopores avec des surfaces de silice amorphe réalistes, incluant des molécules surfactantes. Cette méthode se différencie d'une simple coupe de la structure dense par l'attention particulière qui est portée à l'état de surface. Le principe de cette méthode peut être décrit en plusieurs étapes. Tout d'abord, une région à géométrie sphérique (ou géométrie quelconque selon le type de pore que l'on veut générer) est définie à l'intérieur d'un bulk de silice amorphe dense. Tous les atomes de silicium présents dans cette région sont supprimés. Les atomes d'oxygène encore présents dans la région peuvent être classés selon deux catégories. La première catégorie comprend les atomes d'oxygène isolés, ils ne possèdent plus aucune liaison et sont situés au centre de la région prédéfinie. La seconde catégorie correspond aux atomes d'oxygène n'ayant plus qu'une seule liaison interatomique (avec un atome de silicium), ces atomes sont situés au niveau de l'interface matière-pore.

L'étape suivante consiste à supprimer tous les atomes d'oxygène isolés restant au centre du pore. Les surfaces du pore ainsi générées présentent une structure plus maîtrisée qu'une simple coupe dans un bulk de silice dense. Les atomes d'oxygène en surface n'ayant qu'une liaison peuvent servir de base pour la greffe d'atomes d'hydrogène et ainsi former des groupes silanols. Il est possible d'adapter cette méthode afin de greffer des molécules CH_3 hydrophobantes en surface. Les taux de silanols et d'hydrophobants peuvent être contrôlés afin d'obtenir une structure comparable à celle des aérogels. Le principal inconvénient de cette méthode est la définition au préalable de la géométrie du pore. Cette méthode ne permet pas de générer une structure ultraporeuse à dimension fractale avec une distribution stochastique de la géométrie et de la position des pores. Ce détail est d'une importance primordiale pour la reproduction des propriétés mécaniques des aérogels. Il existe toutefois d'autres méthodes en dynamique moléculaire pour générer des structures nanoporeuses possédant les principales caractéristiques des aérogels de silice, en particulier leur caractère fractal [19, 15]. Deux d'entre elles ont été particulièrement fructueuses quant à la simulation de la nanostructure et des propriétés thermo-mécaniques associées.

La première méthode, développée et présentée tout d'abord par J. kieffer et C. Austen Angell [18] en 1988, permet de générer une structure de silice nanoporeuse pour la caractériser en terme de dimension fractale. Cette méthode basée sur l'expansion d'un bulk de silice amorphe dense est décrite plus en détail dans la section 4.2. Plusieurs auteurs ont ensuite fait évoluer cette méthode [98, 99, 67] afin de caractériser plus finement les structures nanoporeuses obtenues. Les résultats ont montré une bonne cohérence concernant le facteur de structure des échantillons générés avec les mesures expérimentales. Cependant, les distributions en taille des pores de Nakano et al. [98]

sont centrées autour du nanomètre ce qui n'est pas représentatif des aérogels expérimentaux dont les porosités atteignent plutôt une taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Bhattacharya et al. [67] ont introduit via des simulations en dynamique moléculaire des molécules d'eau à l'intérieur des porosités afin de simuler des conditions expérimentales de séchage des aérogels. Ils ont prouvé, grâce à leurs simulations et aux méthodes introduites par Kieffer et al.[18], que la dimension fractale des aérogels ne dépend pas uniquement du taux de porosité mais aussi des conditions de séchage imposées aux échantillons, et donc des procédés d'élaboration.

Il n'existe pas à notre connaissance de travaux utilisant la méthode de génération de Kieffer et al. [18] pour étudier les propriétés mécaniques des aérogels de silice. Cependant, Ng et al. [66] ont correctement reproduit, via cette méthode et avec le potentiel BKS original, la loi puissance de la conductivité thermique en fonction de la densité des aérogels. Ces résultats donnent du poids à la méthode de Kieffer et al. [18] concernant son potentiel à reproduire les propriétés thermiques très spécifiques des aérogels. Notons aussi que Ng et al. [66] ont observé que la conductivité thermique a tendance à augmenter avec la taille de la boîte de simulation. Ces effets de taille peuvent avoir un impact considérable sur la valeur de la conductivité thermique. Les simulations numériques de Ng et al. sont limitées à seulement 3000 atomes ce qui correspond à une taille des systèmes qui approxime 5 nm. De plus, leur distribution en taille des pores montrent une taille maximale de pore de 3.5 nm. La taille des hétérogénéités est légèrement inférieure à la taille de leur système. Leur échantillon n'est donc pas assez grand pour s'affranchir des effets de taille. Leur calcul sur la conductivité thermique est très certainement fortement dépendant de la taille de la boite de simulation.

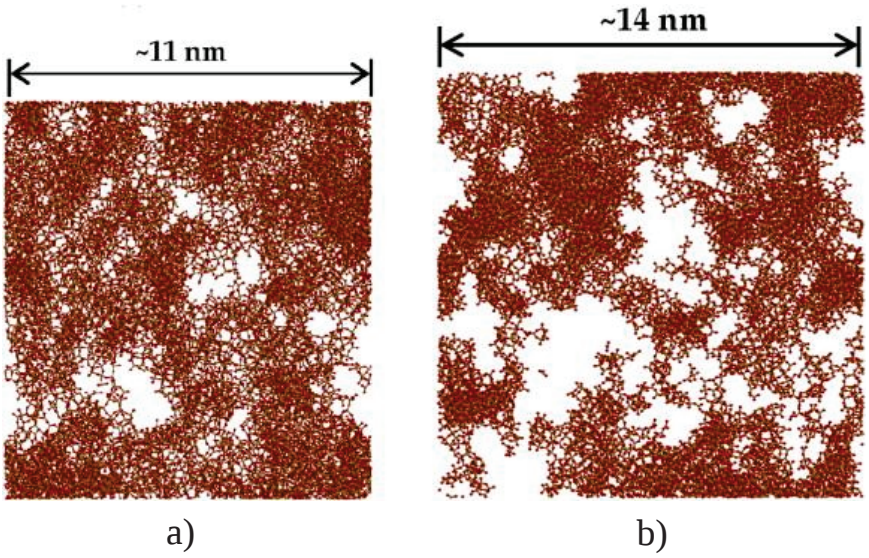


FIGURE 4.1 – Deux échantillons de silice nanoporeuse générés dans le cadre de l'étude de Murillo et al. [14]. a) échantillon de masse volumique 580 kg.m^{-3} (74% de porosité). b) échantillon de masse volumique de 280 kg.m^{-3} (87% de porosité).

La seconde méthode de génération de structures de silice nanoporeuses à dimension fractale a été introduite par Murillo et al. [14] en 2010 dans le but d'étudier les propriétés mécaniques des aérogels de silice à l'échelle nanométrique. Deux échantillons générés par cette technique sont représentés sur la figure 4.1. Cette méthode consiste à placer dans une configuration initiale les atomes de Silicium et d'Oxygène aux sites correspondant à la phase cristalline β-critobalite de la silice. Le paramètre de maille est ensuite ajusté de manière artificielle pour que la masse volumique du cristal soit comparable à celle d'un aérogel. Une température de 3000 K est distribuée dans le système afin d'amorcer la dynamique et d'obtenir un liquide de silice amorphe. Le cœur de la méthode réside donc dans les étapes successives de trempes et de relaxations à différentes températures qui suivent la création du liquide de silice. Les relaxations sont réalisées à 2500, 2000, 1500, 600, 300 et 0 K. A l'issu de ce processus, les atomes forment une structure amorphe de silice nanoporeuse solide dans une boîte de simulation aux conditions limites périodiques (Fig. 4.1). Murillo et al. [14] ont calculé, pour les aérogels ainsi générés, la dimension fractale avec la méthode de Kieffer [18] et ont obtenu des valeurs en bon accord avec ce dernier. Notons qu'avec la méthode de Kieffer et al. , le principe d'expansion d'un bulk de silice dense afin d'obtenir un aérogel nanoporeux permet avec un seul échantillon d'explorer toutes les gammes de densités entre la ssilice dense et l'aérogel (plus de détail dans la section suivante). Alors que la méthode de Murillo et al. nécessite de générer autant d'échantillons différents que de densités à explorer.

Concernant les propriétés mécaniques, Murillo et al. ont retrouvé la loi puissance qui lie le module élastique avec la masse volumique des aérogels (Fig. 4.2). Les résultats sont comparés aux valeurs expérimentales de Woignier et al. [16, 15] issues de trois séries d'élaboration, dans des gammes de densité permettant une utilisation dans différentes applications dont la superisolation pour les plus faibles. La valeur de l'exposant dans la loi puissance de Murillo et al. est de 3.11 ± 0.21, ce qui est en bon accord avec celle de Woignier et al.[15] de 3.2 ± 0.2 pour des aérogels de silice partiellement frittés dont les masses volumiques sont supérieures à 800 kg.m^{-3}. La comparaison est moins convaincante pour les échantillons non-densifiés pour lesquels des valeurs d'exposant de 3.7 ± 0.2 [15] et 3.8 ± 0.2 [16] avaient été mesurées. Malgré cet écart, la loi puissance obtenue avec les échantillons numériques de murillo et al. [14] reste acceptable. La variation des propriétés élastiques en fonction de la masse volumique du matériau sur la gamme 100-2000 kg.m^{-3} est globalement bien décrite et reproduit correctement la tendance expérimentale.

Toutefois bien que la valeur de l'exposant calculée par Murillo et al. soit correcte, la validité des valeurs des modules élastiques est par contre sujette à caution. En effet comme discuté dans le chapitre 1, les aérogels sont des matériaux architecturés sur plusieurs ordres de grandeur. En particulier certains pores avoisinent la centaine de nanomètres (pores entre les particules secondaires). Ces pores ne sont donc pas simulés par Murillo et al. dont les échantillons ont une taille maximale de 14 nm. L'article de Murillo et al. ne donne pas de distribution en taille des

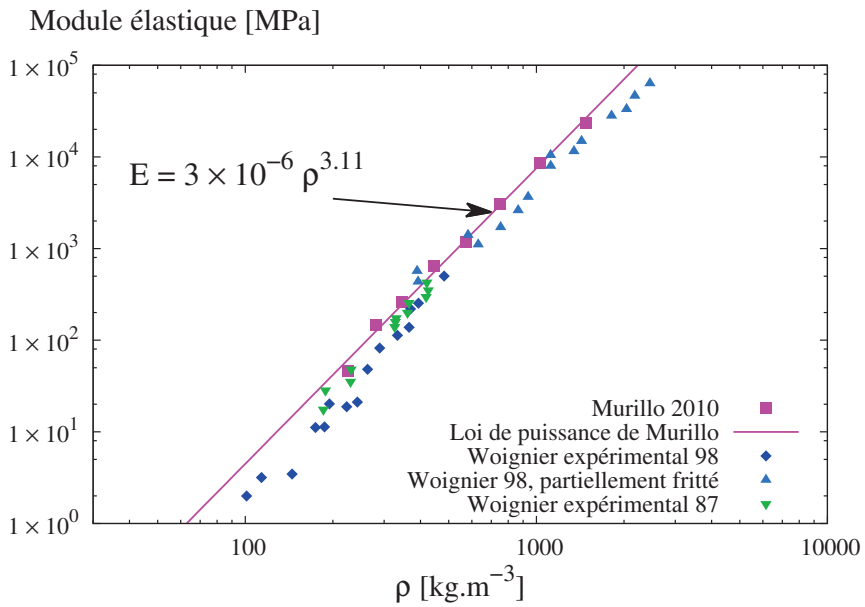


FIGURE 4.2 – loi puissance du module élastique en fonction de la masse volumique obtenue par Murillo et al. [14]. Les résultats sont comparés aux valeurs expérimentales de Woignier de 1998 [15] et 1987 [16].

porosités. Il est cependant possible d'approximer leur taille via la figure 4.1 ce qui conduit à une valeur de 5-6 nm. Cette absence des pores à l'échelle mésoscopique implique que le système simulé en dynamique moléculaire est assez éloigné, de par sa structure, de l'aérogel expérimental. La porosité calculée lors des simulations est donc nécessairement inférieure à celle du matériau macroscopique puisque une partie des pores aux échelles supérieures n'est pas pris en compte. C'est pourquoi les valeurs du module élastique de Murillo et al. devraient conduire à une borne supérieure par rapport aux valeurs expérimentales. La Fig. 4.1 montre que ce n'est pas le cas. Cette méthode de simulation en dynamique moléculaire permet seulement d'étudier les propriétés mécaniques de la nanostructure des aérogels, c'est à dire du réseau nanoporeux présenté dans le chapitre 1. Un modèle multi-échelle serait nécessaire pour faire un lien entre les résultats obtenus à cette échelle nanométrique avec ceux du matériau macroscopique. Nous serons confrontés à une limitation similaire puisque les pores entre les particules secondaires ne seront pas représentés.

Lei et al. [17] ont proposé un modèle basé sur une simple loi des mélanges pour interpréter correctement les résultats de Murillo et al. Ces auteurs ont utilisé la même méthode de simulation que Murillo et al. et ont obtenus les mêmes résultats numériques. Leur modèle analytique permet de relier le module élastique calculé lors des simulations avec le module macroscopique. Lei et al. reconnaissent que la nanostructure générée en dynamique moléculaire ne forme pas à elle seule un aérogel avec une architecture comparable au matériau expérimental. Cette nanostructure s'arrange dans le modèle de Lei et al. , à une échelle supérieure mésoscopique, et forme la

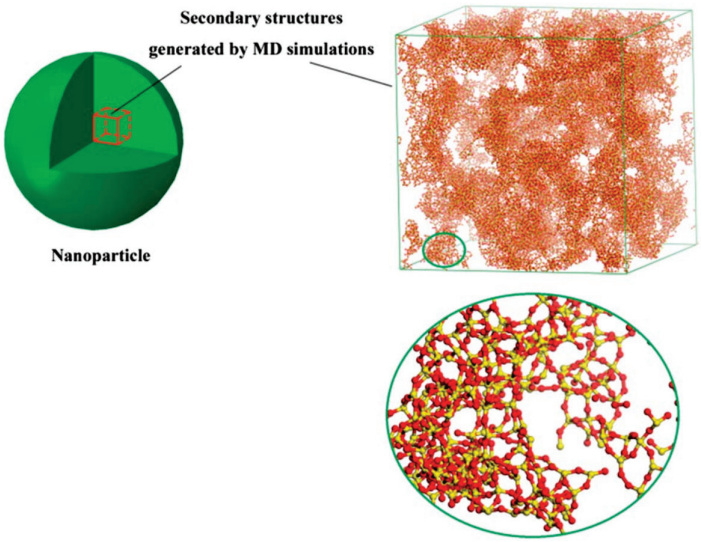


FIGURE 4.3 – Visualisation de la nanostructure poreuse générée par Lei et al. [17] en dynamique moléculaire avec la méthode de Murillo et al. [14]. Le réseau poreux forme une particule sphérique à l'échelle supérieure.

particule secondaire à géométrie sphérique (Fig. 4.3). Le modèle proposé considère donc deux valeurs de porosité (nanométrique et mésoscopique) et permet très simplement d'exprimer le module élastique du matériau macroscopique, E_1, en fonction de celui calculé en dynamique moléculaire, E_2. P_1 est la porosité du réseau mésoporeux qui va dépendre de la géométrie de l'empilement des particules secondaires :

$$E_1 = (1 - P_1)\ E_2. \tag{4.1}$$

On définit ρ comme la masse volumique du matériau macroscopique et ρ_2 celle de la nanostructure modélisée en dynamique moléculaire. La loi puissance liant module élastique et densité proposée par Murillo et al [14] :

$$E_2 = 3.10^{-6}\ {\rho_2}^{3.11}, \tag{4.2}$$

peut être combinée avec le modèle de Lei et al. (eq. (4.1)) pour une expression finale du module élastique des aérogels de silice :

$$E_1 = 3.10^{-6}\ (1 - P_1)\ \left(\frac{\rho}{1 - P_1}\right)^{3.11}. \tag{4.3}$$

La loi puissance finale est une correction de l'equation (4.2) basée sur une simple loi des mélanges (eq. (4.1)). Elle peut difficilement rendre compte de la structure réelle de l'empilement granulaire des particules secondaires. Il reste aussi que la distribution en taille de pores proposée par ces simulations est éloignée de celle observée expérimentalement (une dizaine de nanomètres [4, 46]). Les seuls travaux pour lesquels il est possible de déterminer la taille des pores [66, 98, 69]

simulent des porosités dont la taille est inférieure à 5 nm. Des études impliquant des systèmes réalistes avec des porosités comparables aux valeurs expérimentales sont donc nécessaires. La compréhension fine des mécanismes de déformation passe par une meilleure prise en compte des propriétés mécaniques aux différentes échelles. C'est un champ d'investigation qui reste ouvert.

Ce manque d'information est principalement lié aux limitations des simulations en dynamique moléculaire concernant les volumes de matériaux simulés. L'utilisation du potentiel tronqué Wolf BKS optimisant le temps de calcul tout en conservant le bon comportement mécanique et les bonnes propriétés de surface du BKS ouvre des perspectives intéressantes de ce point de vue. Il devrait permettre d'étudier de manière approfondie le comportement mécanique des aérogels de silice à l'échelle nanométrique.

L'objectif de ce chapitre consiste, dans un premier temps, à générer des structures nanoporeuses de silice en dynamique moléculaire puis à les caractériser géométriquement afin de s'assurer qu'il s'agisse bien d'aérogels. La validation de ces structures nanoporeuses s'appuiera sur des résultats expérimentaux. Dans un second temps, plusieurs méthodes de simulation seront mises en œuvre pour simuler et comprendre le comportement mécanique des aérogels de silice à l'échelle nanométrique depuis l'élasticité jusqu'à la rupture.

4.2 Méthodes

4.2.1 Génération de structures nanoporeuses

Détails de la méthodologie :

Toutes les structures nanoporeuses sont générées avec la méthode proposée par Kieffer et al. [18] en utilisant des techniques de dynamique moléculaire incluant de la température. Les équations du mouvement sont intégrées grâce à un algorithme de velocity-Verlet [53, 100] avec un pas te temps de 1.0 fs et des conditions aux limites périodiques dans les trois directions de la boîte de simulation. Les intéractions interatomiques sont définies par le potentiel de Wolf BKS présenté dans le chapitre 3. La méthode consiste à augmenter le volume d'un échantillon de silice amorphe dense jusqu'à atteindre la masse volumique cible des aérogels.

La première étape de la méthode consiste à obtenir un verre de silice amorphe dense. Les atomes de Silicium et d'Oxygène sont initialement placés aux sites correspondant au cristal β-cristobalite et la structure est ensuite fondue à 5000 K. Le liquide de silice est trempé jusqu'à 300 K avec une vitesse de trempe de 4.7 $.10^{12}$ K.s^{-1} afin d'obtenir une structure solide de silice amorphe. En dynamique moléculaire, cette vitesse de trempe est typiquement de l'ordre $10^{10} - 10^{12}$ K.s^{-1} pour l'obtention d'un solide amorphe [101]. La structure et les propriétés mécaniques du verre de silice dépendent de cette vitesse de trempe, il faut donc la choisir avec

précaution lorsque l'on veut travailler sur le verre dense. Cependant, à cette étape de la méthode de génération de la nanostructure des aérogels, il n'est pas nécessaire d'avoir une configuration parfaitement équilibrée. En effet, l'étape suivante consiste à étendre instantanément la boîte de simulation de 10% par rapport à sa taille initiale dans les trois directions de l'espace. Une étape de relaxation dans l'ensemble NPT avec un barostat de Berendsen [92] et un thermostat de Langevin [91] est appliquée pendant 50 ps afin de rééquilibrer la structure à 300 K. Les conditions aux limites périodiques permettent d'obtenir une pression négative sur les bords de la boîte de simulation après expansion. Pendant l'étape de relaxation, des contraintes locales sont induites et la rupture des liaisons Si-O conduit à la formation de porosités. Les deux étapes d'expansion du volume et relaxation de l'échantillon sont répétées jusqu'à ce que la densité cible des aérogels soit atteinte. Une étape finale de relaxation de 200 ps est appliquée afin d'atteindre un état métastable de la structure nanoporeuse.

La figure 4.4 illustre les trois étapes de la génération pour un aérogel de densité finale 250 kg.m^{-3} inclu dans une boite de 20nm. La première correspond à l'obtention d'un bulk de silice amorphe dense avec une masse volumique de 2200 kg.m^{-3}. La deuxième représente une étape intermédiaire avec une silice nanoporeuse dont la masse volumique est de 1250 kg.m^{-3}. La structure finale est obtenue dans la dernière représentation de la figure 4.4 avec la masse volumique la plus basse considérée dans cette étude (250 kg.m^{-3}).

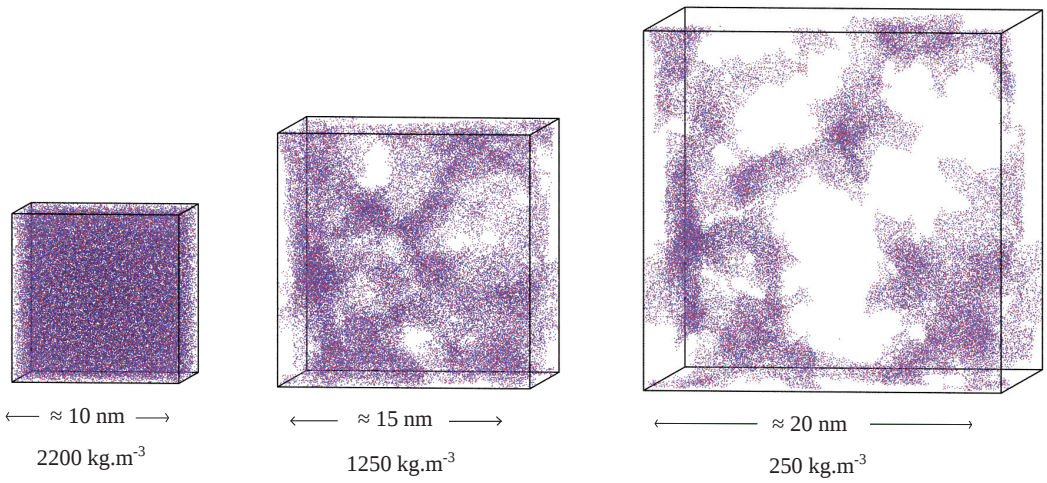


Figure 4.4 – Génération d'une structure nanoporeuse par la méthode de "Negative pressure rupturing" de Kieffer et al. [18]. L'échantillon final d'aérogel a une masse volumique de 250 kg.m^{-3}, ce qui correspond approximativement à 50 000 atomes. Les couleurs blanche et violette correspondent respectivement aux pores et à la silice.

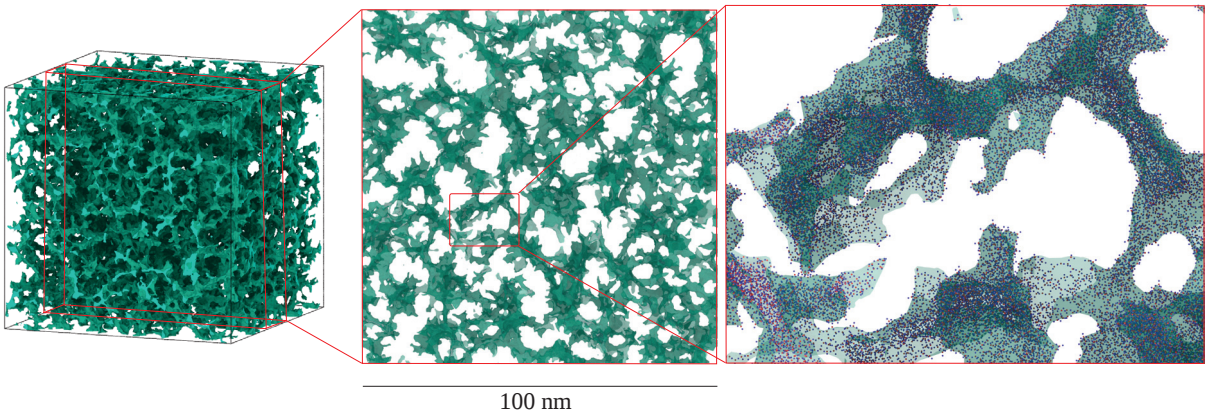


FIGURE 4.5 – Échantillon de silice nanoporeuse représentant un volume de 100^3 nm^3 de matériau simulé dont la masse volumique est de 250 kg.m^{-3}. Le carré central représente une coupe dans l'échantillon d'une épaisseur de 20 nm. Le blanc correspond aux porosités et le vert à la reconstruction des surfaces.

Liste des échantillons générés :

Neuf boîtes de simulation de même masse volumique (250 kg.m^{-3}) ont été générées. Les 9 échantillons diffèrent par leur volume : 20^3 (Fig. 4.4), 30^3, 40^3, 50^3, 60^3, 70^3, 80^3, 90^3, et 100^3 nm^3. La taille finale de la boîte de simulation dans la figure 4.4 est représentative des dimensions d'échantillons (20^3 nm^3) utilisés dans la littérature pour l'étude des propriétés mécaniques des aérogels [14, 17]. L'échantillon le plus volumineux généré dans cette thèse est représenté avec une coupe d'une épaisseur de 20 nm dans la figure 4.5.

4.2.2 Caractérisations structurales

La caractérisation structurale est réalisée sur l'un des échantillons les plus volumineux, celui de 80 nm (Fig. 4.6). Les réseaux nanoporeux générés en dynamique moléculaire sont caractérisés en terme de dimension fractale et de distribution en taille des pores. Les résultats obtenus seront ensuite comparés aux valeurs expérimentales.

Dimension fractale :

Le caractère fractal des aérogels de silice a été démontré expérimentalement à plusieurs reprises. Grâce à des expériences de diffraction de neutrons (SANS), Woignier et al. [19] ont montré que l'acidité du solvant lors de l'élaboration de l'aérogel pouvait modifier sa dimension fractale. Plus récemment, ce caractère fractal a aussi été observé par Mohite et al. [102] en diffusion aux rayons X aux petits angles (SAXS) au sein des particules secondaires, qui sont composées du squelette 3D nanoporeux de particules primaires. En dynamique moléculaire, Kieffer et al. [18] ont proposé un méthode basée sur la fonction de distribution radiale totale,

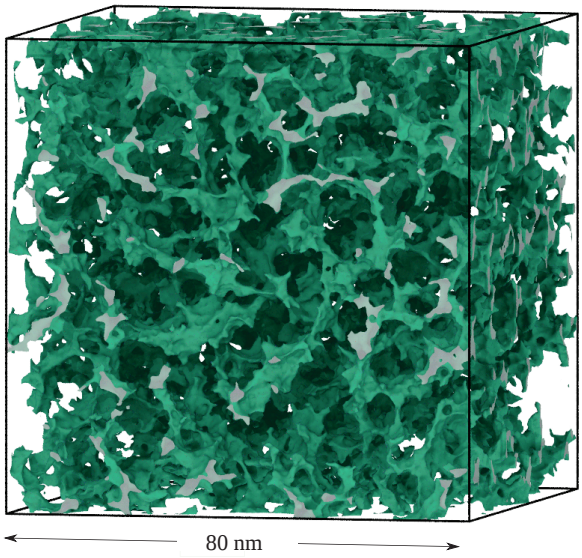


FIGURE 4.6 – Échantillon de silice nanoporeuse de taille 80 nm à une densité de 250 kg.m^{-3}. Les système contient approximativement 3.4 millions d'atomes et sera utilisé pour la caractérisation structurale.

$g(r)$, pour calculer la dimension fractale, d_f, du réseau nanoporeux :

$$g(r) = \frac{1}{\rho\ 4\pi r^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - \mid \vec{r_i} - \vec{r_j} \mid) \right\rangle, \tag{4.4}$$

$$d_f = 3 + \frac{d\ ln\ g(r)}{d\ ln\ r}. \tag{4.5}$$

où ρ est la densité du système homogène et $g(r)$ la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés d'une distance r. Lorsque le matériau possède un caractère fractal, Kieffer et al. [18] montrent que la fonction de distribution radiale décroît en suivant une loi puissance dans le domaine des longues distances (>1.5 nm). L'exposant de cette loi puissance permet de remonter à la dimension fractale qui est strictement inférieure à 3 (eq. (4.5)).

Distribution en taille des pores :

La distribution en taille des pores est une autre information structurale qui peut être comparée aux résultats expérimentaux. Pour des matériaux extrêmement poreux comme les aérogels de silice, tous les pores sont ouverts et connectés. Ceci rend plus difficile l'extraction d'une taille de pore pertinente pour les structures générées. Dans le cadre de cette étude, des outils d'analyses d'image habituellement utilisés pour caractériser des volumes expérimentaux sont mis en œuvre. L'avantage de cette approche est d'analyser directement les résultats issus de simulations avec

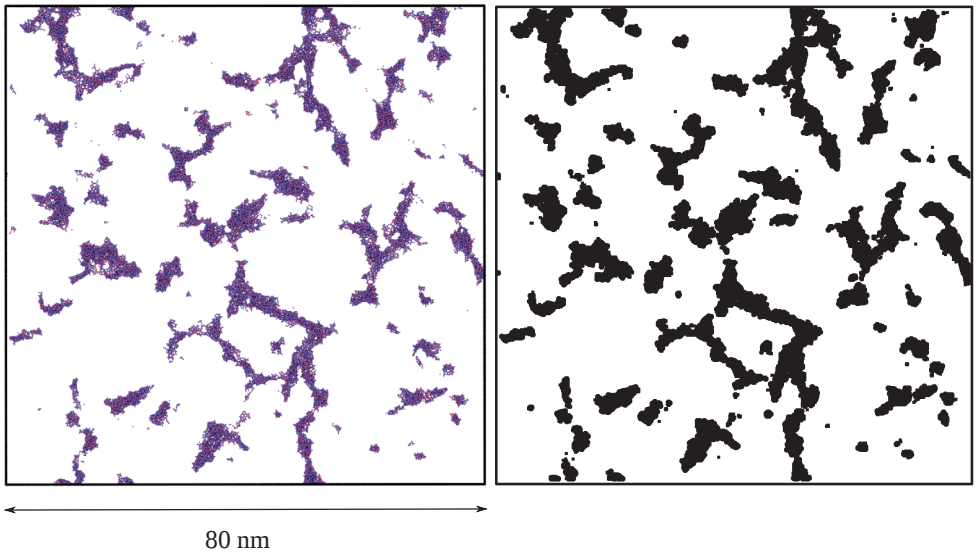


FIGURE 4.7 – Coupe d'une épaisseur de 1.5 nm de l'échantillon de 80 nm de silice nanoporeuse. À gauche se trouve une visualisation des positions atomiques obtenues en dynamique moléculaire, et à droite, l'équivalent en image 3D de cette même coupe. L'échantillon complet a été converti en image 3D comportant deux phases (noire= matière, blanche= pores).

les mêmes outils et la même précision que ceux issus d'expériences. Dans la littérature, aucune étude concernant les aérogels en dynamique moléculaire n'a mis en œuvre ce type de procédé.

La méthode consiste à créer une image 3D où la taille d'un voxel correspond à un ångström. L'image est initialement remplie de voxels blancs et possède les mêmes dimensions que la boîte de simulation issue de la dynamique moléculaire. Chaque voxel correspondant à une position atomique est le centre d'une sphère remplie de voxels noirs. Toutes ces sphères possèdent le même rayon qui est choisi de telle sorte que le squelette de silice solide soit dense afin de ne compter aucune porosité (voxels blancs) au sein du squelette.

L'image 3D résultante (Fig. 4.7) est donc uniquement composée de voxels blancs et noirs, qui représentent respectivement les porosités et la matière. L'algorithme de granulométrie Analysis 3D [103] implémenté dans le logiciel ImageJ est ensuite utilisé pour estimer la taille des pores. Le principe de cet algorithme de croissance de grains consiste à placer des octaèdres de taille maximale dans les pores (phase blanche). Le résultat obtenu en sortie correspond à la fraction volumique des octaèdres en fonction de leur taille.

4.2.3 Caractérisations mécaniques

Tous les essais mécaniques sont effectués en conditions aux limites périodiques dans l'ensemble NPT en appliquant un barostat de Berendsen [92] et un thermostat de Langevin [91] afin de maintenir la température à 300 K. Deux méthodes distinctes sont utilisées pour sollici-

ter les échantillons en traction et compression à état de contrainte uniaxial, elles sont décrites ci-dessous :

Essais à contrainte imposée :

Cette première méthode consiste à imposer une rampe en contrainte avec le barostat de Berendsen. En partant d'un échantillon à l'état d'équilibre, le barostat impose une rampe en contrainte jusqu'à un niveau de contrainte σ_r. En augmentant la contrainte, le barostat modifie les dimensions de la boîte de simulation. C'est donc la déformation qui est mesurée à chaque instant suivant l'axe de sollicitation. Suivant les deux autres axes, les dimensions de la boîte de simulation sont ajustées par le barostat de manière à conserver une contrainte nulle (effet Poisson). Le temps écoulé lors de la rampe en contrainte est également ajusté afin de contrôler la vitesse de déformation. Les vitesses de déformation que nous imposerons avec cette méthode sont de 10^9 s^{-1}, 5.10^8 s^{-1}, 10^8 s^{-1} et 10^7 s^{-1}. Lorsque σ_r est atteint, une étape de relaxation à contrainte imposée σ_r est engagée. Si la déformation mesurée pendant cette étape de relaxation n'évolue pas au cours du temps, la décharge mécanique est alors amorcée. Dans le cas contraire, si la déformation continue d'évoluer pendant la relaxation à contrainte imposée, cette relaxation continue jusqu'à ce que la déformation converge et reste constante au cours du temps. La décharge mécanique suit la même procédure en partant d'un état initial à contrainte σ_r jusqu'à un état de contrainte nulle. Avec cette méthode, c'est donc la déformation qui est la grandeur mesurée au cours de l'essai mécanique.

Essais à déformation imposée :

Le principe de cette seconde méthode est de déformer la boîte de simulation dans l'axe de sollicitation. Le barostat de Berendsen contrôle la pression uniquement dans les deux autres axes non-sollicités afin d'y maintenir une contrainte nulle. Les vitesses de déformation imposées avec cette méthode sont de 10^8 s^{-1} et 10^7 s^{-1}. Cette méthode sera utilisée lorsque des essais impliquant de grandes déformations ($> 10\%$) seront effectués. En effet cette méthode permet de mieux contrôler la vitesse de déformation lors d'évènements plastiques et plus particulièrement lors des ruptures. Avec cette méthode, c'est la contrainte qui est mesurée.

Remarque : Les vitesses de déformation, que ce soit pour les essais à contrainte ou à déformation imposées, sont très élevées par rapport aux vitesses expérimentales qui sont plutôt de l'ordre de $10^1 - 10^3$ s^{-1} [104]. Ceci est lié aux temps qui peuvent raisonnablement être simulés en dynamique moléculaire qui sont proches de la nanoseconde. F. Yuan et L. Huang [64] ont montré que la rupture fragile de la silice amorphe dense en dynamique moléculaire s'observe avec des vitesses de déformation inférieures à 10^9 s^{-1} avec le potentiel BKS. Pour des vitesses plus élevées, le bulk de silice amorphe révèle un comportement ductile en désaccord

avec les observations expérimentales. C'est pourquoi les vitesses choisies dans cette étude sont inférieures ou égales à 10^9 s^{-1} pour tendre vers des conditions quasi-statiques.

4.2.4 Nanofils denses de silice

En général la structure nanoporeuse est modélisée comme un enchevêtrement de billes de silice denses [17, 70]. Le choix fait dans cette étude est plutôt de considérer notre structure nanoporeuse comme un assemblage de brins de silice formant des galeries de matières interconnectées. Ce choix est motivé par les visualisations introspectives et de multiples coupes d'épaisseurs variables des systèmes générés en dynamique moléculaire (exemple fig. 4.7). Ces visualisations ont montré que considérer ce réseau poreux comme un assemblage de sphères est une approximation trop forte. Dans les figures 4.5 et 4.7, aucune particule à géométrie sphérique n'est observée.

Si l'on accepte de voir la structure nanoporeuse comme un treillis de brins de silice, il est intéressant d'étudier le comportement mécanique d'un seul de ces brins. L'étude de la 'brique élémentaire' de la structure devrait nous aider à comprendre le comportement macroscopique de la structure nanoporeuse.

La géométrie des brins de silice formant la structure nanoporeuse est cependant assez complexe. Nous modélisons les brins de silice par des cylindres denses. Ce choix arbitraire a le mérite de la simplicité et nous allons donc étudier les propriétés mécaniques de nanofils denses

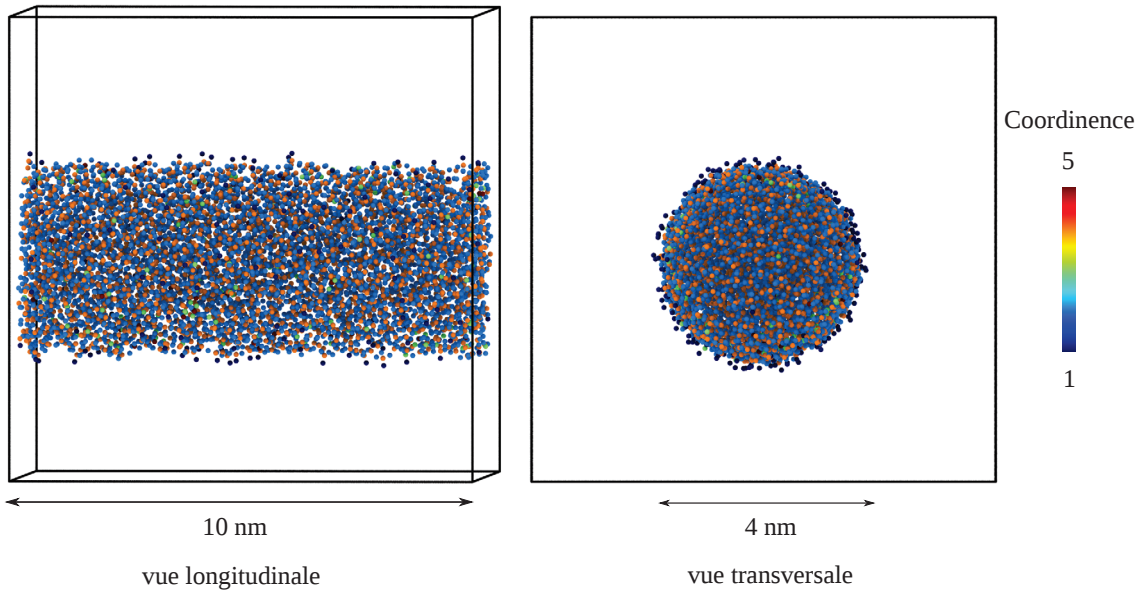


FIGURE 4.8 – Vue longitudinale et transversale du nanofil dense de silice. Les dimensions ont été choisies d'après les observations sur les structures nanoporeuses (Fig. 4.5). La coordinence est représentée sur la figure et montre comme prévu des atomes avec peu de voisins en surface.

de silice de géométrie cylindrique. Ceux-ci représenteront, bien que extrêmement simplifiés, les brins de silice qui constituent les briques élémentaires du réseau nanoporeux dans les aérogels. La méthode pour générer ces nanofils est de couper un cylindre dans un échantillon de silice amorphe dense. L'échantillon dense sélectionné possède initialement une taille qui correspond à la longueur voulue du cylindre. En s'appuyant sur les observations des structures nanoporeuses générées (Fig. 4.5), un cylindre de diamètre 4 nm a été choisi (Fig. 4.8). Des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans la direction longitudinale du cylindre avec une longueur de période de 10 nm.

Une minimisation de l'énergie potentielle est effectuée avec la technique du gradient conjugué. Cette minimisation est nécessaire pour la réorganisation atomique de la surface. Une dernière phase d'équilibration de 50 ps est effectuée en température pour relaxer le nanofil. Durant cette dernière étape, un thermostat de Langevin [91] maintient la température à 300 K et un barostat de Berendsen [92] est appliqué dans la direction longitudinale du cylindre (celle en condition aux limites périodiques) pour permettre la relaxation du nanofil.

4.3 Caractérisation structurale du système nanoporeux

4.3.1 Relaxation de la structure nanoporeuse

Lors de l'élaboration de la structure nanoporeuse en dynamique moléculaire, l'échantillon est soumis périodiquement à des sollicitations extrêmes qui permettent de générer les pores. Les

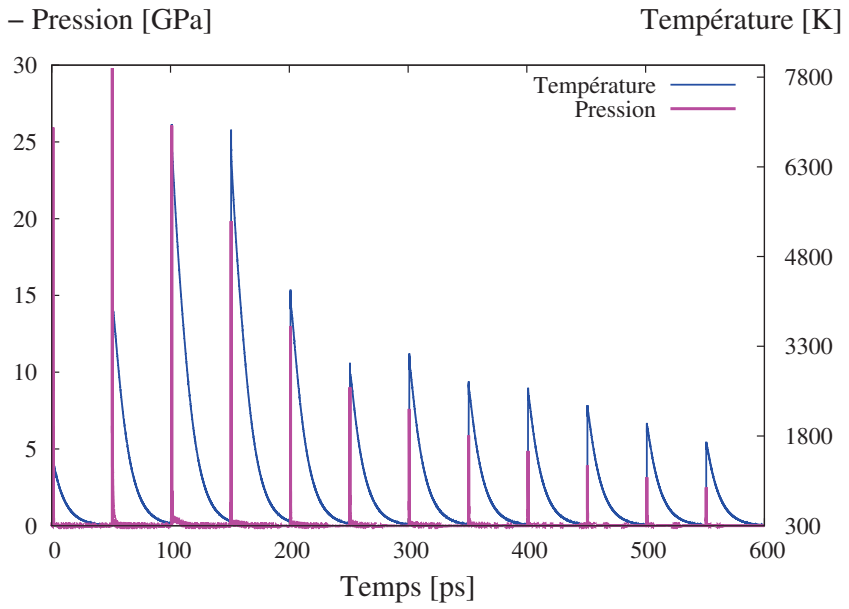


FIGURE 4.9 – Evolution de la température et de la pression en fonction du temps lors de la génération des réseaux nanoporeux.

évolutions temporelles de la pression et de la température sont présentées dans la figure 4.9 pour l'échantillon de 90 nm. Après chaque expansion instantanée de 10% de la taille initiale de la boite de simulation, le barostat de Berendsen et le thermostat de Langevin reconduisent le système vers une pression nulle et une température de 300 K. L'amplitude du saut de pression et de température diminue lorsque le nombre de cycles d'expansion/relaxation augmente. En effet, les premiers cycles génèrent les pores dans le bulk de silice dense. Une grande quantité d'énergie élastique est alors libérée par le système alors que les derniers cycles consistent principalement à augmenter la taille des pores déjà existants.

À la fin de la génération de la structure poreuse, une étape de relaxation en température à 300 K dans l'ensemble NPT est effectuée pendant 200 ps pour stabiliser l'échantillon. La pression et le volume de l'échantillon pendant cette étape de relaxation sont présentés dans la figure 4.10. On remarque qu'au moins 50 ps sont nécessaires pour que l'échantillon atteigne son volume final. Le but de l'étape d'élaboration étant de dilater le volume de la nanostructure, il est normal que celui-ci nécessite un certain temps pour revenir à une valeur stable. À la fin de la relaxation, la pression oscille autour d'une valeur nulle et le système conserve un volume constant au cours du temps. L'échantillon est prêt pour la caractérisation structurale et les essais mécaniques. Sur la figure 4.9, le volume final de l'échantillon de 90 nm est environ de 88.5^3 nm^3. Tous les échantillons de 20 à 100 nm subissent cette légère diminution de volume lors de la dernière étape de relaxation. La densité finale (250 $kg.m^{-3}$) et les autres grandeurs dépendantes du volume sont calculées à partir de la valeur exacte du volume.

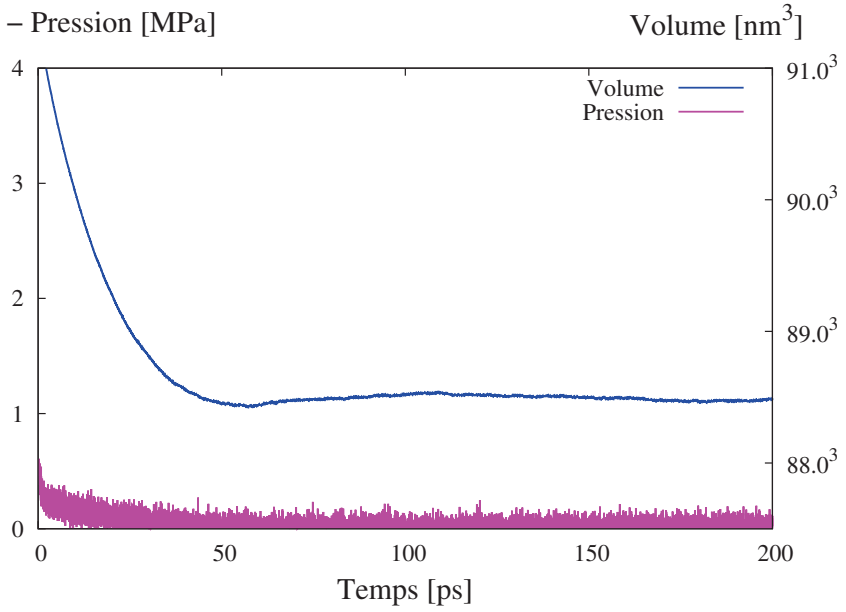


FIGURE 4.10 – Evolution temporelle de la pression et du volume de l'échantillon de 90 nm lors de la dernière étape de relaxation.

4.3.2 Dimension fractale

Les fonctions de distribution radiale totales (entre tous les atomes, peu importe leur nature) calculées dans les structures nanoporeuses générées avec la méthode de Kieffer et al. [18] sont présentées sur la figure 4.11. Seules les fonctions de distribution radiales correspondant aux échantillons de plus basse densité sont représentées. Les résultats montrent que la probabilité de trouver des proches voisins est plus grande que celle de trouver des lointains voisins pour les échantillons les moins denses. Cela peut être interprété par l'augmentation de vide lorsque la densité de l'échantillon diminue. Plus la fraction volumique de vide augmente, moins de lointains voisins sont comptabilisés. La pente dans le graph inséré de la figure 4.11 permet de calculer la dimension fractale de l'échantillon en utilisant l'équation (4.5).

La dimension fractale est calculée pour l'échantillon de 80 nm à différentes densités (Fig. 4.12). Les résultats sont en bon accord avec ceux de Kieffer et al. [18] et Murillo et al. [14] issus également de simulations en dynamique moléculaire. Comme prévu, nos résultats sont plus proches de ceux de Kieffer et al. puisque les échantillons sont élaborés en suivant la même méthode. Pour une masse volumique donnée, les échantillons de Murillo et al. montrent une dimension fractale légèrement plus élevée. Les valeurs expérimentales de Woignier et al. [19] varient entre 1.8 et 2.4 pour les aérogels de silice. Cette dispersion est liée à la nature du solvant (acide, base, neutre) qui influe sur la valeur de la dimension fractale pendant le procédé chimique Sol-gel. Ces valeurs étant mesurées sur des échantillons de densités différentes, cela implique une certaine plage de valeurs où la dimension fractale est en bon accord avec celle des aérogels expérimentaux. Sur la figure 4.12, un rectangle de couleur rose correspondant à

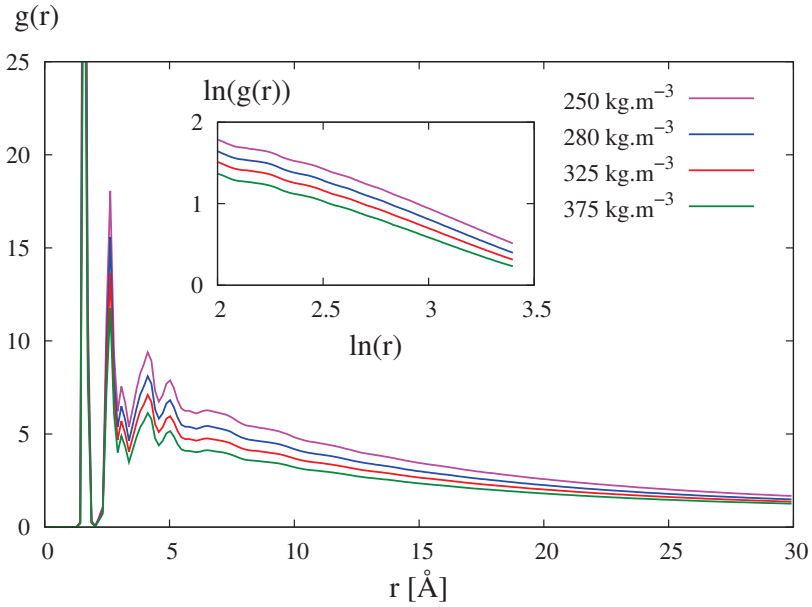


FIGURE 4.11 – Fonctions de distribution radiale pour les échantillons nanoporeux de silice.

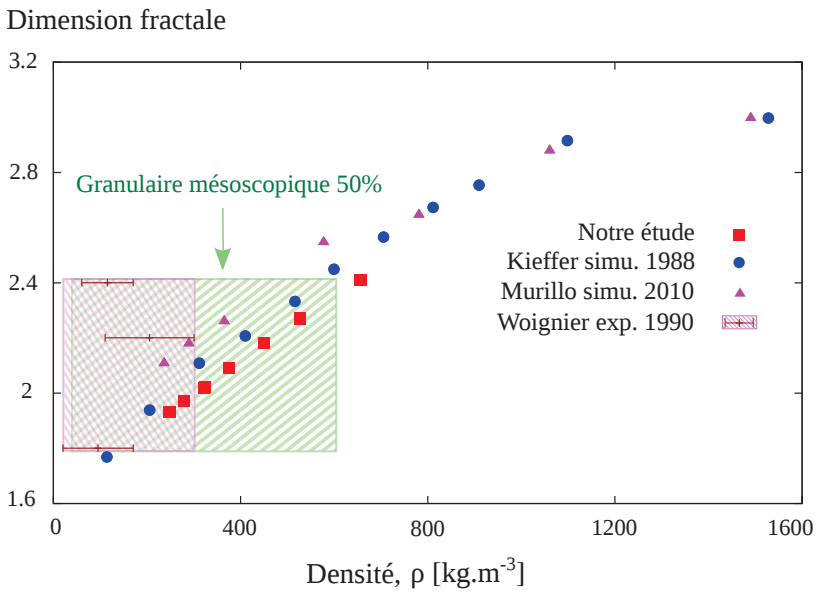


FIGURE 4.12 – Dimension fractale des échantillons en fonction de leur densité. La surface colorée correspond à un domaine de validité où les résultats de simulation sont comparables aux valeurs expérimentales de Woignier et al. [19]. Les flèches indiquent le léger décalage en densité que devraient subir les valeurs expérimentales pour être correctement comparées avec celles issues des simulations où les pores à l'échelle mésoscopique ne sont pas modélisés.

cette plage est inséré afin de comparer les expériences aux simulations. Comme discuté dans la section 4.1, les mésopores ne sont pas modélisés dans ces simulations à l'échelle nanométrique. Les densités calculées en dynamique moléculaire sont donc plus élevées que celles des aérogels expérimentaux qui ont servi à obtenir les valeurs expérimentales pour la dimension fractale. Sur la figure 4.12, nous avons tenté de représenter graphiquement ce décalage en densité. Le rectangle vert correspond à la plage des valeurs expérimentales de Woignier et al. [19] en supposant que ces aérogels expérimentaux présentent un empilement granulaire aléatoire à l'échelle mésoscopique d'une porosité de 50%. Les valeurs de dimensions fractales expérimentales sont ainsi représentées avec une translation vers des densités plus élevées, comparables à celles du réseau nanoporeux modélisé en dynamique moléculaire.

Les résultats de la figure 4.12 indiquent que les échantillons de basses densités possèdent une dimension fractale cohérente avec les valeurs expérimentales. La dispersion de ces valeurs issues d'expériences permet aussi de valider les deux méthodes de génération des systèmes nanoporeux (celles de Kieffer [18] et Murillo [14]) au regard du caractère fractal des aérogels. Cependant, l'incertitude des mesures expérimentales et la comparaison difficile concernant l'ajustement des densités simulées et expérimentales ne permet pas de discriminer les simulations.

Mohite et al. [102] ont aussi extrait la dimension fractale de leur aérogels liantés par des

polymères grâce à des expériences de SAXS. Bien que le squelette solide de leurs aérogels ne soit pas composé uniquement de silice, cela reste intéressant de comparer nos résultats avec ces expériences. Les dimensions fractales de deux de leurs échantillons sont de 1.94 ± 0.28 et 2.07 ± 0.02. Ces résultats correspondent au caractère fractal du squelette solide et poreux composé de particules primaires denses. Ils sont effectivement comparables avec les résultats issus de nos simulations (Fig. 4.12).

4.3.3 Distribution en taille des pores

Afin d'obtenir des résultats statistiquement correctes, les distributions en taille des pores sont calculées sur l'un des échantillons les plus volumineux. Un volume contenant 3.4 millions d'atomes a été choisi. À la densité la plus basse (250 kg.m^{-3}), cela correspond à une taille de boîte cubique de 80 nm. En utilisant la méthode de Kieffer et al. [18] pour générer des structures nanoporeuses, la taille typique des pores peut être contrôlée. Cela permet de se rapprocher des microstructures expérimentales avec plus d'efficacité. En effet, en dilatant le volume de silice amorphe dense jusqu'à une densité plus basse prédéfinie, la distribution en taille des pores peut être calculée à chaque étape de relaxation (décrite dans la section méthode 4.2.1). Le procédé de dilatation peut donc être stoppé lorsque la taille des pores correspond à celle observée expérimentalement. La distribution pour plusieurs densités est présentée sur la figure 4.13 pour l'échantillon de 80 nm de côté.

Les résultats indiquent que les distributions suivent une loi normale décalée vers des plus

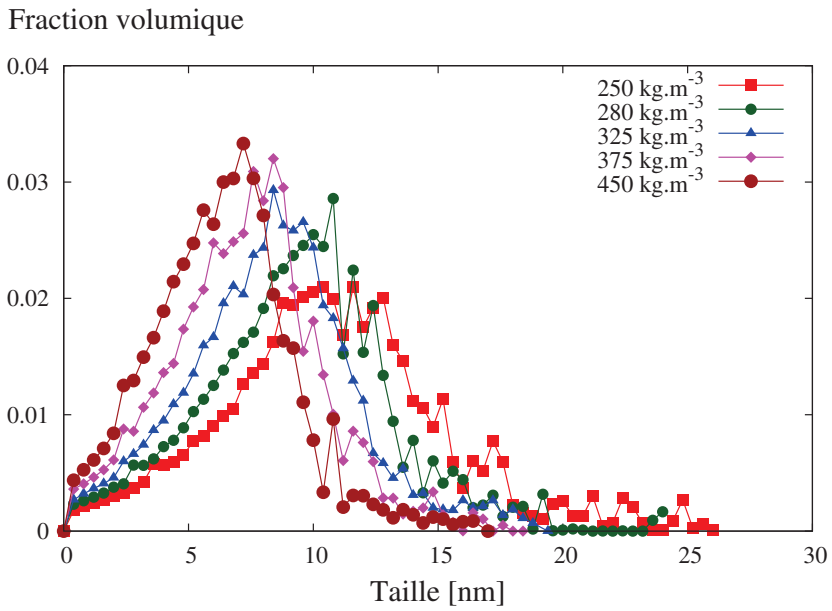


FIGURE 4.13 – Distribution en taille des pores à différentes densités pour l'échantillon de 80 nm.

grandes valeurs lorsque la densité diminue. L'écart type des fonctions gaussiennes est également plus large pour les échantillons les moins denses. Cela signifie que la distribution en taille des pores devient légèrement plus hétérogène lorsque la densité décroit. Ceci est dû aux pores volumineux et adjacents séparés par des brins solides de silice. Ces brins subissent des contraintes plus élevées que ceux qui séparent des pores de plus petites tailles. Les phases de dilatation (génération du système nanoporeux) conduisent à la rupture préférentielle des brins les plus contraints en traction. Les pores les plus larges sont donc les plus susceptibles de coalescer. La coalescence des pores tend à augmenter la dispersion en taille à partir d'une distribution normale initiale donnée.

Les observations expérimentales ont montré des distributions normales centrées autour de 10-20 nm [46, 105, 33]. C'est la première fois que des distributions en taille de pores issues de simulations en dynamique moléculaire sont comparables avec des données expérimentales. Récemment, Roiban et al. [4] on caractérisé expérimentalement un échantillon d'aérogel de silice. Ces auteurs ont observé une distribution centrée autour de 10 nm qui est en très bon accord avec les nanostructures simulées les plus poreuses (250 kg.m^{-3}) sur la figure 4.13. C'est pourquoi ces systèmes avec une taille de pores de 10 nm (250 kg.m^{-3}) sont particulièrement intéressants. Il seront au centre de notre étude sur le comportement mécanique (section 4.4).

4.3.4 Conclusion sur la caractérisation

Les résultats de caractérisation ont montré que les structures poreuses générées en dynamique moléculaire sont en bon accord avec les observations expérimentales en terme de dimension fractale et de distribution en taille des pores. Ils démontrent aussi que seul le réseau nanoporeux est modélisé. En effet dans le cas des aérogels expérimentaux, ce réseau de particules primaires forme une particule secondaire à l'échelle mésoscopique dont la taille, qui approche la centaine de nanomètres, dépend des conditions expérimentales du procédé Sol-gel [106, 107]. Les porosités entre ces particules secondaires n'apparaissent pas sur les distributions en taille des pores (Fig. 4.13). La densité calculée lors des simulations est donc plus élevée que la densité d'un aérogel expérimental ayant la même nanostructure. Il faudra garder en tête cette divergence lors de la comparaison entre les propriétés mécaniques simulées et expérimentales. Le comportement mécanique simulé correspond à celui de la particule secondaire. Seule la nanostructure (réseau nanoporeux) est générée dans les simulations.

La visualisation des systèmes générés (Fig. 4.4, 4.5, 4.7) a permis de proposer une brique élémentaire pour modéliser très schématiquement le réseau poreux. Usuellement, cette brique est modélisée par une sphère [17, 70]. Dans notre cas, les structures montrent des brins de silice inter-connectés sans géométrie sphérique particulière. Nous avons donc choisi d'étudier le comportement de simples brins rectiligne de géométrie cylindrique. Ce nanofil dense, présenté dans la section 4.2.4, est le système basique se rapprochant le plus d'un brin de silice. Afin de mieux comprendre le comportement des aérogels, nous allons tout d'abord étudier les propriétés

de ce nanofil via des essais de traction/compression.

4.4 Comportement mécanique des aérogels de silice

4.4.1 Nanofils denses

De nombreuses études de dynamique moléculaire ont porté sur le comportement mécanique de nanofils [64, 108, 109, 110, 111], essentiellement motivées par les propriétés particulières des nanomatériaux liées aux effets de taille, de surface, et d'interface. Que les nanofils soient constitués de matériaux cristallins ou amorphes, une attention particulière doit être portée à la préparation de l'échantillon numérique. Pour les silices amorphes, Yuan et al. [64] ont mis en évidence l'importance de l'état de surface lors de ces essais mécaniques. En effet, ces auteurs ont généré leur nanofils avec deux méthodes distinctes qui conduisent à des concentrations de défauts en surface différentes. La première méthode consiste à couper le cylindre dans le bulk de silice amorphe. Le principe de la seconde méthode est de créer un champ de force cylindrique contenant un liquide de silice pour ensuite tremper le matériau afin d'obtenir un solide à l'intérieur de ce champ de force. Ces deux méthodes mènent à des états de surface différents. Yuan et al. ont montré que plus la concentration de défauts en surface est élevée, plus le comportement du nanofil tend à être ductile.

Yuan et al. [64] ont démontré que le comportement mécanique de nanofils de silice dépend de la géométrie de la boite de simulation. Ces auteurs ont observé un comportement ductile lorsque la longueur du fil est inférieure à 10 nm (pour un diamètre de 1 nm). Dans ces conditions, leurs résultats montrent une absence de rupture totale jusqu'à 50% de déformation. La rupture fragile, qui est le comportement attendu pour la silice amorphe dense, n'est observée que pour des fils dont la longueur est supérieure à 10 nm. Il faut tout de même relativiser cette dernière information puisque dans leur étude, le nanofil est soumis à des conditions aux limites périodiques dans l'axe de sollicitation. Il n'y a donc pas vraiment de taille caractéristique du brin suivant l'axe périodique. L'effet de taille qu'ils ont observé serait plutôt causé par la représentativité du système qui s'améliore lorsque la longueur du fil augmente. Luo et al. [20] ont également observé une transition fragile/ductile en fonction de la largeur du fil lors d'essais mécaniques couplant expérimentation et modélisation en dynamique moléculaire. D'après leurs résultats, des nanofils avec un diamètre inférieur à 15 nm possèdent un comportement ductile alors que la rupture fragile n'apparait que pour des fils avec un diamètre plus grand.

La configuration adoptée ici pour la géométrie consiste à utiliser des conditions périodiques suivant l'axe de traction (ou de compression) et des conditions aux bords libres sur les deux autres directions cartésiennes (surface de l'échantillon). C'est la configuration typique adoptée dans la littérature récente [64, 20]. Il est donc important de noter que le comportement des nanofils que l'on va étudier reste dépendant de paramètres tels que l'état de surface et le diamètre.

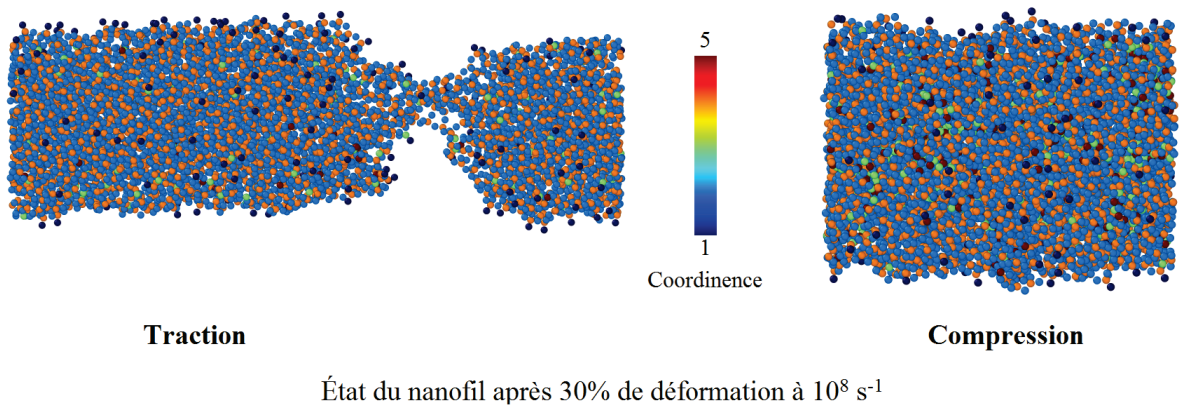


FIGURE 4.14 – Visualisation du nanofil après 30% de déformation en traction et compression. Le nanofil est sollicité dans l'axe longitudinal et ses extrémités sont reliées par des conditions aux limites périodiques. Le diamètre et la longueur initiale sont respectivement de 4 nm et 10 nm.

Le but principal de nos simulations est d'étudier l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique du nanofil dont les dimensions sont comparables à celles trouvées dans les aérogels de silice à 250 kg.m^{-3} (densité sélectionnée dans la section précédente).

Le nanofil de silice est donc sollicité en traction et compression uniaxiale à différentes vitesses de déformation. La figure 4.14 représente le nanofil après 30% de déformation. En comparant avec l'état initial du nanofil (Fig. 4.8), on remarque une augmentation du nombre d'atomes avec une coordinence élevée en compression. Cela montre que l'arrangement des tétraèdres de SiO_4 est logiquement impacté lorsque le nanofil est soumis à une forte contrainte. Les vitesses de déformation choisies sont 10^9, 10^8 et 10^7 s^{-1} car Yuan et al. [64] ont montré que la rupture fragile du bulk de silice dense se produit pour des vitesses inférieures à 10^9 s^{-1}. La figure 4.15 montre le diagramme contrainte/déformation pour l'essai de traction. Le module élastique est mesuré dans les deux cas (traction et compression) sur le premier pourcent de déformation. Sa valeur pour l'essai de traction est de 87 GPa. Cette valeur est cohérente avec celle de Yuan et al. [64] de 85 GPa pour le bulk de silice et légèrement au dessus de la valeur expérimentale de 72 GPa [81]. En effet, le choix du potentiel interatomique influe sur la valeur du module élastique généralement surestimée par le potentiel BKS. La courbe de Luo et al. [20] correspond à la traction d'un nanofils de diamètre 4.5 nm (donc comparable au nôtre) avec un potentiel Vashishta [21]. Leurs résultats sont comparables avec ceux issus de nos simulations. On remarque tout de même que leur limite à la rupture est légèrement inférieure à la nôtre. Cela peut potentiellement provenir de la méthode de génération du fil qui entrainerait un état de surface légèrement différent ou tout simplement du potentiel interatomique qui diffère de celui de nos simulations. Nos valeurs pour la limite à la rupture son comprises entre 10 et 12 GPa selon la vitesse de déformation. Les résultats montrent que cette limite à la rupture est légèrement plus basse pour la vitesse la plus lente de 10^7 s^{-1}. Pour cette vitesse de déformation, la rupture du nanofil de silice s'effectue à une

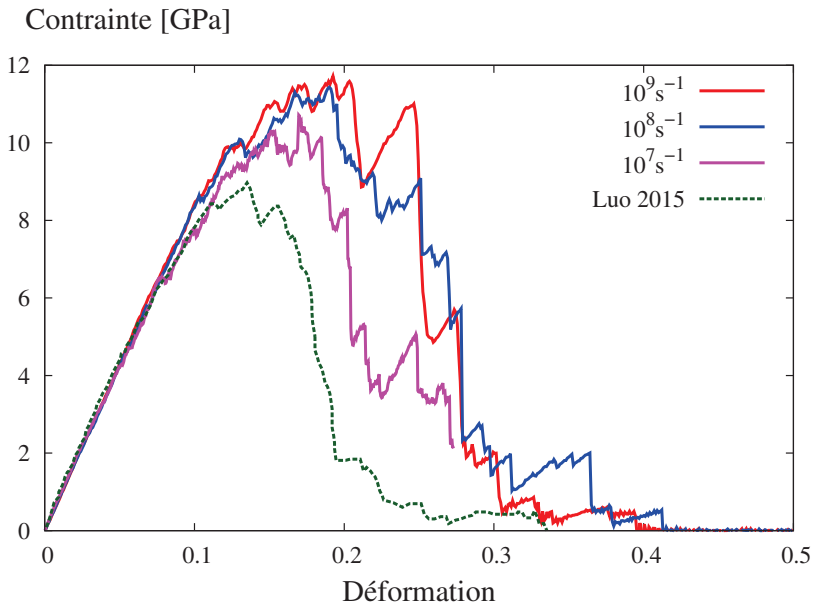


FIGURE 4.15 – Courbe contrainte/déformation de la traction du nanofil dense de silice. Les résultats sont comparés avec celui de Luo et al. [20] pour un nanofil de silice de diamètre 4.5 nm modélisé avec le potentiel Vashishta [21] (vitesse de déformation : $10^9 s^{-1}$).

déformation plus petite que pour les autres vitesses. On peut donc conclure que le comportement plastique du nanofil en traction reste légèrement dépendant de la vitesse de déformation (pour un même potentiel dans la gamme de vitesse testée ici.). Par contre les propriétés élastiques du nanofil ne semblent pas être impactées par la vitesse de sollicitation. Rappelons que les vitesses de sollicitation sont beaucoup plus élevées que les vitesses expérimentales (10^7 s^{-1} contre 10^{-2} s^{-1} [20]).

La figure 4.16 montre la courbe contrainte/déformation pour l'essai de compression. Le domaine linéaire est plus restreint que celui de la traction en terme de déformation. C'est pourquoi le module élastique a été calculé dans les deux cas sur le premier pourcent de déformation. La valeur du module en compression est de 71 GPa. Celle-ci est inférieure à celle obtenue en traction de 87 GPa. On remarque donc une asymétrie traction/compression pour les propriétés élastiques du nanofil. Cette observation est confirmée par des résultats similaires obtenus dans les études de Davila et al. [112] et Silva et al. [113]. Ces auteurs ont obtenu des modules en traction entre 87 et 95 GPa et des modules en compression de 60 et 76 GPa pour des nanofils de diamètre comparables ($\approx$ 5 nm). C'est aussi le cas de Zhou et al. [114], dont les résultats sur des nanofils de verres métalliques montrent une asymétrie croissante entre traction et compression lorsque le diamètre du fil diminue ($<$ 15 nm). Le brin de silice que nous avons considéré comme la brique élémentaire des aérogels de silice exhibe donc une asymétrie traction/compression. Concernant le comportement plastique, aucune différence notable ne peut être observée entre les différentes vitesses de déformation lors de la compression du nanofil.

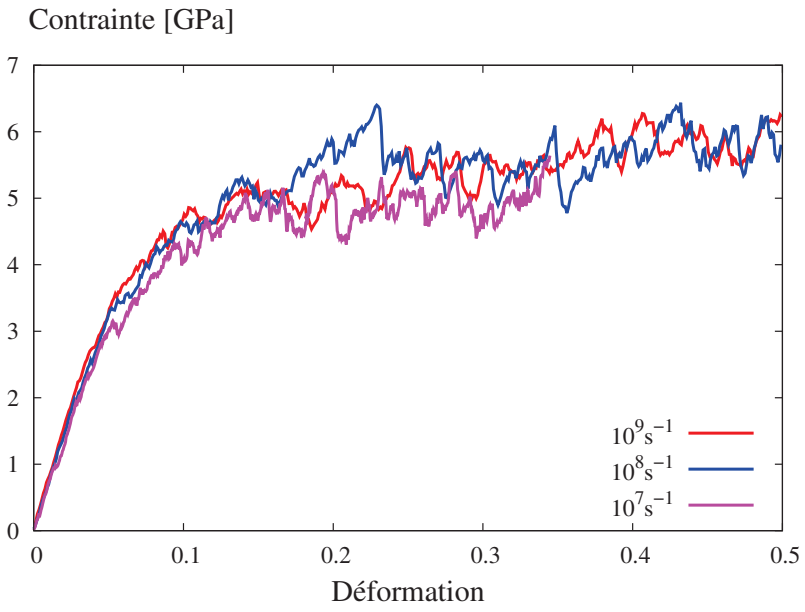


FIGURE 4.16 – Courbe contrainte/déformation de la compression du nanofil dense de silice.

Ces systèmes présentant de larges surfaces libres, il est intéressant de calculer le rapport surface/volume. Les cylindres correspondants aux nanofils ne possèdent qu'une surface latérale. En effet, les extrémités sont reliées par les conditions aux limites périodiques. Après reconstruction des surfaces (résultat équivalent à la figure 4.5), la surface spécifique exprimée par unité de volume est de 1.05 $nm^2.nm^{-3}$ ($\equiv nm^{-1}$). Ce résultat pourra servir de comparaison pour les systèmes nanoporeux d'aérogels de silice et permettra de mieux comprendre leur comportement mécanique.

4.4.2 Comportement hystérétique des aérogels de silice

Les études en dynamique moléculaire concernant les propriétés mécaniques des aérogels de silice sont peu nombreuses [14, 17]. Elles donnent peu de détails sur les conditions des essais numériques qui permettent d'accéder aux propriétés élastiques par exemple. Ces conditions peuvent cependant avoir un impact important sur le résultat final, en particulier pour les aérogels de silices. Le but de cette section est donc d'étudier quelles sont les conditions qui peuvent assurer au mieux que les propriétés mécaniques (en particulier élastiques) sont reproduites correctement.

En général, il est plus sûr d'obtenir le module élastique d'un matériau en utilisant la phase de décharge élastique (en nano-indentation par exemple) pour éviter les phénomènes plastiques ou viscoélastiques. Nous avons donc mené une campagne d'essais en soumettant les aérogels à des phases de charge et de décharge. Murillo et al. [14] ont simplement utilisé la phase de charge en soumettant l'aérogel de silice à un essai de traction avec une vitesse de 4.10^9 s^{-1}. La vitesse choisie par Murillo et al. parait raisonnable (bien qu'un peu élevée) aux vues des travaux de Yuan

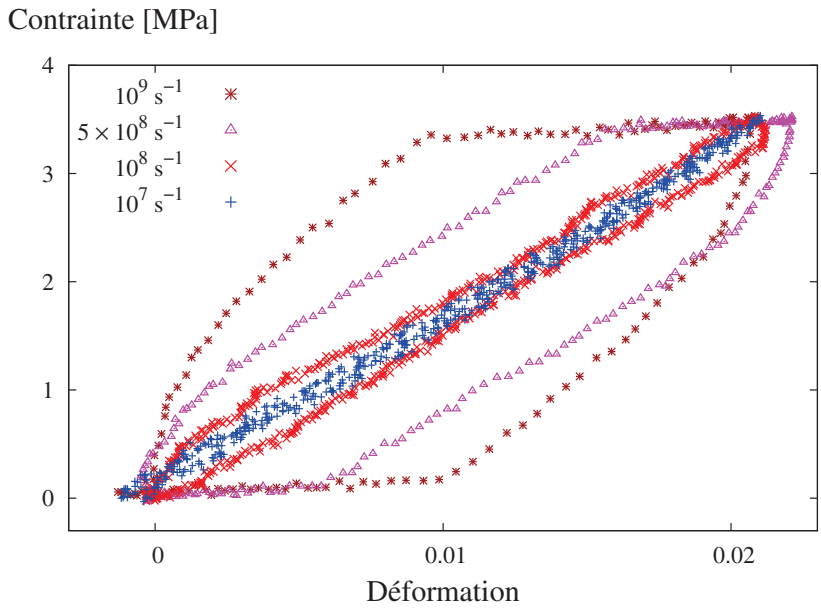


FIGURE 4.17 – Traction à état de contrainte uniaxiale avec charge/décharge sur l'échantillon d'aérogel de 80^3 nm^3 à 300 K. Pour les vitesses de déformation supérieures à 10^8 s^{-1}, l'échantillon subit des effets inertiels dus à des vitesses de sollicitation trop grandes.

et al. [64] qui ont montré que pour des vitesses de déformation supérieures à 10^9 s^{-1}, le bulk de silice dense n'est pas capable d'exhiber une rupture fragile comme le matériau expérimental, mais que les propriétés élastiques sont bien reproduites.

Les vitesses que nous avons testées résultent du même compromis entre la nécessité de se rapprocher au maximum des conditions quasi-statiques et celle de produire des résultats de simulation dans un temps raisonnable. Les conditions expérimentales de vitesse assurent un comportement quasi-statique (10^{-3}-10^{-1} s^{-1}) où les effets inertiels peuvent être négligés. Les travaux de Yuan et al. [64] et ceux de Murillo et al. semblent montrer qu'une vitesse de l'ordre de 10^9 s^{-1} serait suffisamment faible pour assurer des conditions quasi-statiques. C'est ce choix que nous avons voulu tester en imposant des vitesses inférieures ou égales à 10^9 s^{-1} (5.10^8, 10^8 et 10^7 s^{-1}). L'étude de l'influence de la vitesse de déformation sera effectuée sur l'un des échantillons les plus volumineux (80^3 nm^3).

Les essais sont réalisés à contrainte imposée comme décrit à la section 4.2.3. Chaque charge est suivie d'une étape de relaxation à contrainte imposée σ_r. Sur ces essais à différentes vitesses de déformation (Fig. 4.17), σ_r est égale à 3.5 MPa. La décharge est amorcée lorsque la déformation reste constante au cours du temps à la fin de la relaxation à contrainte imposée. Les résultats de la figure 4.17 montrent qu'à des vitesses supérieures à 10^8 s^{-1}, l'échantillon continue de se déformer lors de l'étape de relaxation à σ_r imposé. Dans ce cas de figure, une aire subsiste dans le diagramme contrainte/déformation entre la charge et la décharge formant une boucle

d'hystérésis.

Ces boucles d'hysteresis n'exhibent pas de déformation plastique après la décharge. En tenant compte de la composante temporelle et de cette absence de déformation plastique, ce comportement mécanique peut être qualifié de viscoélastique. Lorsque la vitesse de déformation décroit, l'aire de la boucle d'hystérésis diminue et disparait pour la vitesse la plus lente de 10^7 s^{-1}. Le calcul du module élastique lors des charges/décharges n'est plus dépendant de la vitesse lorsque celle-ci est suffisamment lente ($\leq 10^8$ s^{-1}). Pour les deux dernières vitesses, le comportement mécanique peut être considéré comme purement élastique. Par ailleurs, la vitesse de 10^8 s^{-1} semble être un bon compromis entre temps de calcul et précision pour le calcul du module élastique. Pour des vitesses supérieures, il reste possible de déterminer un module élastique 'apparent' en prenant soin de le calculer en utilisant le dernier point de la relaxation, avant décharge, et non la pente lors de la charge.

Discussion sur la vitesse de déformation :

Il n'est pas commun d'observer un changement significatif du comportement élastique en fonction de la vitesse de déformation lors des simulations en dynamique moléculaire. Yuan et al. [64] et Muralidharan et al. [65] ont constaté que ces vitesses ont une influence sur la rupture fragile du verre dense de silice. Cependant, aucune dépendance n'a été relevée aux petites déformations (élasticité). D'autres études se concentrant sur les tests mécaniques de nanofils de Silicium et de silice [115, 20] ont également observé l'impact de ces vitesses sur la limite à la rupture des fils sans pour autant déceler une altération significative du module élastique. Cela reste cohérent avec les résultats sur les nanofils de silice obtenus dans la section 4.4.1. Toujours dans le domaine des nanofils, mais cette fois ci pour des verres métalliques [116, 117], une légère augmentation du module élastique a été mise en évidence pour des vitesses de déformation très élevées ($> 10^{10}$ s^{-1}). Cependant, aucune de ces études n'a mis en évidence des boucles d'hystérésis comme dans la figure 4.17 pour les grandes vitesses. Il est intéressant de noter que ces observations concernent toutes des systèmes de nanofils denses qui possèdent de larges surfaces libres comparés à des bulks en conditions aux limites périodiques sans aucune surface libre.

Afin de comprendre le phénomène d'hystérésis de la figure 4.17, des essais de traction uniaxiale sont réalisés à 10^9 s^{-1} sur le même échantillon d'aérogel à différentes étapes du procédé d'élaboration. La figure 4.18 présente la courbe contrainte/déformation pour une densité croissante en partant de l'état d'aérogel. Les densités 250, 450 et 780 kg.m^{-3} correspondent respectivement à 90%, 80% et 65% de porosité.

La même déformation a été appliquée pour les trois densités avec la même méthode que l'essai précédant (essai à contrainte imposée). Comme attendu, les niveaux de contrainte augmentent drastiquement avec la densité. Les charges et décharges ont été effectuées pour confirmer le caractère élastique de l'essai pour les trois densités. La courbe à 250 kg.m^{-3} correspond au

comportement hystérétique observé sur la structure aérogel de la figure 4.17. Pour la densité intermédiaire (450 kg.m^{-3}), qui correspond à la structure nanoporeuse avec une taille de pore de 6 nm (Fig. 4.13), la courbe contrainte/déformation exhibe toujours une hystérésis bien qu'elle soit moins prononcée qu'à la densité de 250 kg.m^{-3}. Pour 780 kg.m^{-3} qui correspond à 65% de porosité, l'effet hystérétique tend à disparaitre de la courbe contrainte / déformation et le comportement mécanique se confond avec celui purement élastique d'un bulk de verre de silice.

Les aires des boucles d'hystérésis normalisées par les énergies élastiques emmagasinées sont calculées et présentées dans le tableau 4.1. Ces quantités sans unités correspondent au frottement intérieur, F_i, qui traduit la dissipation interne d'énergie. On remarque, d'après les valeurs du tableau 4.1, que ce frottement intérieur augmente lorsque la densité diminue. Cette dissipation interne d'énergie peut s'expliquer par le réarrangement atomique, favorisé par la présence des surfaces, qui s'effectue hors équilibre dans le cas d'une vitesse de déformation élevée. En effet, les

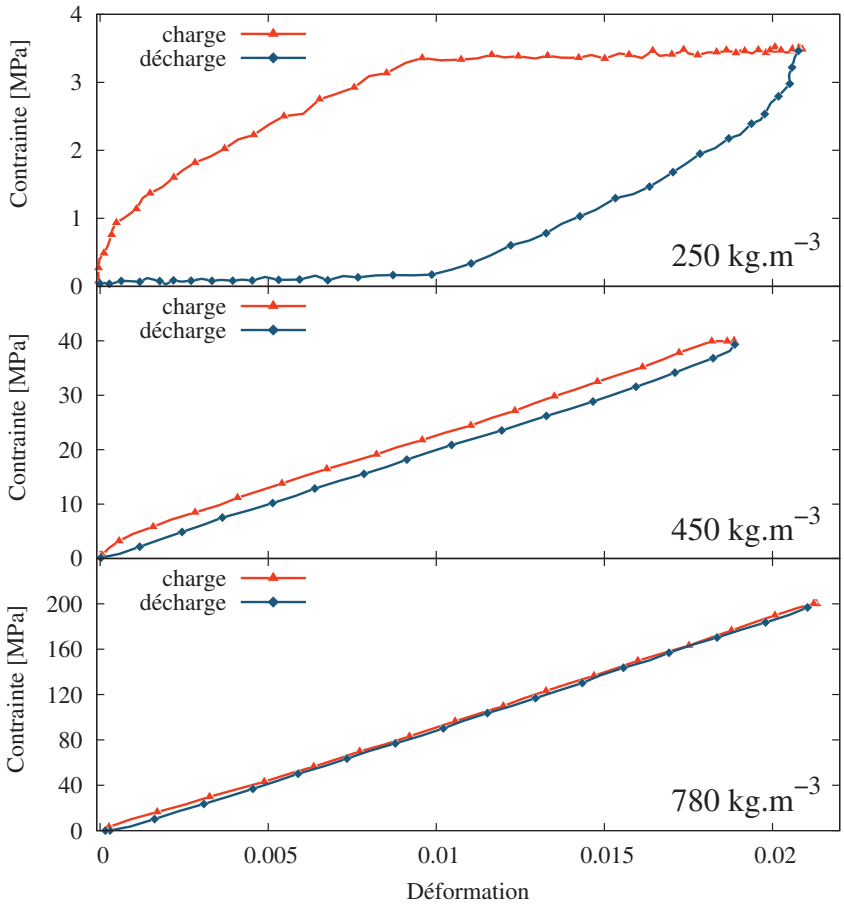


FIGURE 4.18 – Traction uniaxiale à 300 K avec une vitesse de déformation de 10^9 s^{-1}. La porosité est de 90%, 80% et 65% pour les masses volumiques 250 kg.m^{-3}, 450 kg.m^{-3} et 780 kg.m^{-3}, respectivement.

boucles d'hystérésis que l'on pourrait associer à de la viscoélasticité ont un effet considérable sur le diagramme contrainte / déformation à partir d'un certain taux de porosité ($> 65\%$ à 10^9 s^{-1}). L'accroissement de ce taux de porosité s'accompagne à priori d'une augmentation de la surface spécifique. Le nombre d'atomes en surface avec une coordinence faible augmente donc avec la porosité. L'amplitude des réarrangements possibles est donc très vraisemblablement plus grande dans des structures poreuses que dans un système dense. Il est plus facile pour les atomes de se retrouver dans un état hors équilibre lorsque la surface spécifique augmente.

Pour les structures nanoporeuses correspondantes à la figure 4.18, les valeurs de la surface spécifique sont respectivement de 2.28, 2.14 et 1.75 nm^{-1} pour les densités 250, 450 et 780 kg.m^{-3}. La quantité de surface par unité de volume augmente bien lorsque la densité diminue. Les effets hystérétiques deviennent donc prépondérants pour des systèmes à surface spécifique élevée. Il est intéressant de noter que la valeur calculée pour la surface spécifique des nanofils est de 1.05 nm^{-1}, pour un objet dont les dimensions sont bien plus petites que l'échantillon d'aérogel de 80 nm. À titre de comparaison, un cube dense avec une arête de 80 nm possède une surface spécifique de 0.075 nm^{-1}, soit trente fois moins que l'aérogel. L'élasticité des nano-objets comme les nanofils (silice, silicium, verre métallique) ne montrerait pas de dépendance à la vitesse pour des vitesses de déformation proches de 10^9 s^{-1}. Les effets hystérétiques deviennent non-négligeables, à cette vitesse, pour des systèmes à surface volumique plus élevée comme les aérogels de silice.

Il faut donc retenir qu'à haute vitesse de déformation ($> 10^8$ s^{-1}), le comportement mécanique des aérogels (y compris l'élasticité) montre des effets inertiels dépendant du temps. La surface spécifique des aérogels est si élevée que les phénomènes de surface comme la relaxation (réorganisation atomique) qui dépendent de la température [118] deviennent prépondérants et influe sur le comportement mécanique. Lorsque la vitesse de déformation est trop élevée, le système n'est pas correctement équilibré pendant l'essai mécanique et des phénomènes hystérétiques (Fig. 4.17 et 4.18) apparaissent. Par ailleurs, les systèmes poreux qui nous intéressent (ici 250 kg.m^{-3}) se déforment sous des contraintes très faibles ce qui accentue la part relative des phénomènes d'hystérésis. En conclusion, le comportement mécanique des aérogels de silice est particulièrement sensible aux vitesses de déformation. L'étude correcte des propriétés élastiques devient possible pour des vitesses de déformation inférieures ou égales à 10^8 s^{-1}.

	250 kg.m^{-3}	450 kg.m^{-3}	780 kg.m^{-3}
F_i (sans unités)	1.2 .10^{-1}	2.2 .10^{-2}	8.3 .10^{-3}

Table 4.1 – Valeurs du frottement interne correspondant aux boucles d'hystérésis de la figure 4.18.

4.4.3 Effet de taille de la boite de simulation

La distribution en taille de pores (Fig. 4.13) de la nanostructure d'aérogel à 250 kg.m^{-3} montre un pic centré à 10 nm mais avec un écart type relativement élevé. Ce résultat est cohérent avec la valeur expérimentale de Roiban et al. [4]. De telles hétérogénéités représentent un défi concernant la définition d'un Volume Elémentaire Représentatif (VER) pour l'étude du comportement mécanique des systèmes nanoporeux générés. Il est donc nécessaire d'étudier l'effet de la taille de la boite de simulation sur les propriétés élastiques. La vitesse de déformation choisie est de 10^8 s^{-1} ce qui représente un bon compromis entre précision du résultat et temps de calcul comme discuté à la section précédente. La méthode utilisée est toujours celle à contrainte imposée avec charge et décharge pour valider le comportement élastique. Les 9 échantillons générés (section 4.2.1) ayant un volume de 20^3 à 100^3 nm^3 à la densité de 250 kg.m^{-3} sont sollicités. La dispersion du module élastique est évaluée grossièrement en pratiquant des tests de traction uniaxiale dans les trois directions de l'espace (Ox, Oy et Oz) à 300 K, ce qui conduit à analyser 27 essais mécaniques.

Une régression linéaire est pratiquée sur les courbes contrainte/déformation entre 0 et 2% de déformation lors de la décharge. Les modules élastiques sont extraits et présentés dans la figure 4.19. La différence, $E_{max} - E_{min}$, entre les modules min et max obtenus dans les trois directions et l'écart type correspondant à chaque échantillon sont présentés sur la figure 4.20. Le plus petit échantillon avec une taille de 20 nm montre une différence de 55 MPa entre ses valeurs min et max, ce qui est loin d'être négligeable pour un module d'une centaine de MPa. La différence,

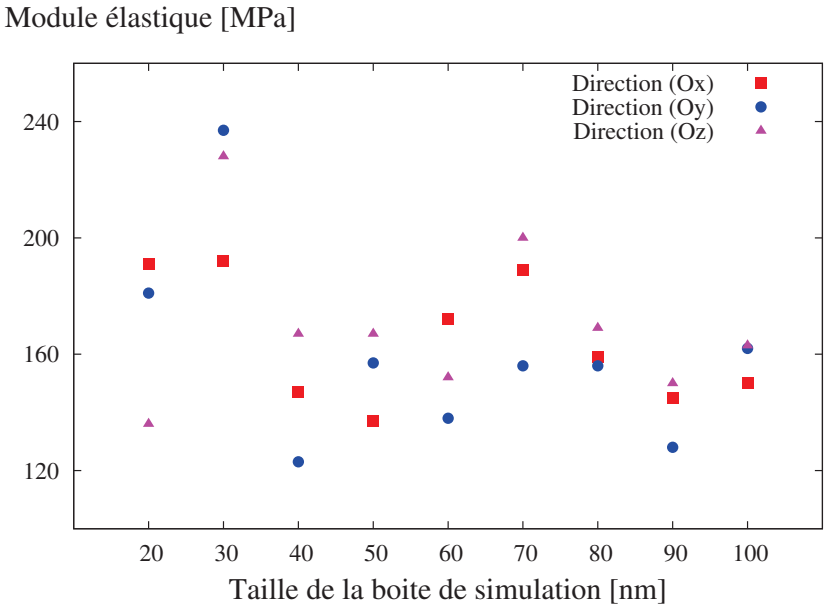


FIGURE 4.19 – Modules élastiques mesurés sur les 9 échantillons. La vitesse de déformation est de 10^8 s^{-1}.

$E_{max} - E_{min}$, ainsi que l'écart type tendent tous les deux à diminuer lorsque la taille de la boite de simulation augmente. Cette tendance est claire, même si la diminution de cette dispersion n'est pas monotone. Par ailleurs, on ne remarque pas d'évolution claire du module d'Young avec la taille de la boite.

La dépendance en taille (Fig. 4.19) est donc liée au ratio entre la taille de la boite de simulation et celle des pores. Lorsque les dimensions de la boite augmente, le nombre de pores dont le diamètre approxime la dizaine de nanomètre croît ce qui améliore la représentativité du système.

L'échelle de la taille des pores est donc primordiale lorsque l'on s'intéresse au comportement mécanique des aérogels. Il est nécessaire de construire un système dont les dimensions sont suffisamment grandes comparées à celles des pores pour obtenir des résultats pertinents. Les simulations en dynamique moléculaire les plus récentes sur les propriétés mécaniques des aérogels ne fournissent pas de distribution en taille des pores [17, 14]. C'est pourquoi il n'est pas possible de comparer directement nos résultats avec les leurs. Cependant, l'analyse des images des nanostructures générées par Murillo et al. (Fig. 4.1) indique que pour une densité de 280 kg.m^{-3}, comparable à la nôtre, la taille des pores dans leurs échantillons avoisine les 5-6 nm. Sachant que la dimension maximale de leurs échantillons est de 14 nm, la Fig. 4.19 suggère que leurs systèmes ne constituent pas un VER pertinent pour l'étude du comportement mécanique de la nanostructure des aérogels. Dans notre cas, les échantillons les plus volumineux ($\geq$ 80 nm) exhibent une dispersion loin d'être négligeable mais qui parait acceptable. Nous les considérerons comme des volumes représentatifs de la structure poreuse des aérogels. Afin de conserver des temps de calcul raisonnables, le comportement mécanique sera par la suite étudié sur l'échantillon de 80 nm.

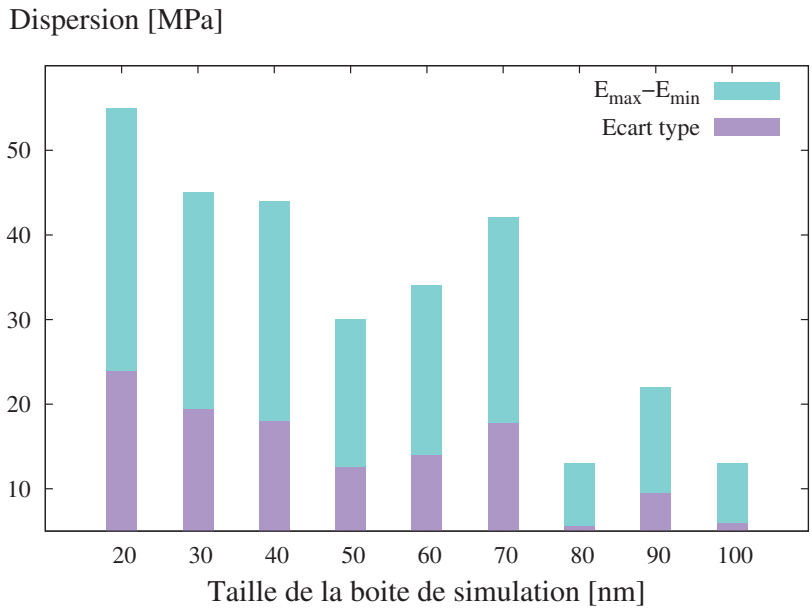


FIGURE 4.20 – Dispersion du module élastique en fonction de la taille de la boite de simulation.

4.4.4 Module élastique

La variation du module élastique en fonction de la densité est présentée sur la figure 4.21. Une loi puissance peut être extraite de ces résultats afin d'être comparée aux données expérimentales. La loi puissance s'écrit de manière générale :

$$E = K\rho^n \tag{4.6}$$

La figure 4.21 présentent nos résultats avec ceux de Woignier et al. en 1998 [15] et 1987 [16] issus d'essais mécaniques expérimentaux. La valeur de l'exposant n de la loi puissance de nos simulations est de 3.84 ± 0.22. Cette valeur est en très bon accord avec Woignier et al. [15] qui a obtenu un résultat de 3.7 ± 0.2 pour 3 lots d'échantillons d'aérogel préparés sous des conditions expérimentales différentes. En effet, la nature du solvant lors du procédé Sol-gel était soit neutre, acide ou basique selon le lot d'échantillon. Notre loi puissance obtenue à partir de simulations atomistiques est également en bon accord avec celle de Woignier et al. en 1987 [16] dont la valeur de l'exposant est de 3.8 ± 0.2. Toutes les valeurs d'exposant sont résumées dans le tableau 4.2.

Les résultats de nos simulations (Fig. 4.21) surestiment les valeurs expérimentales de Woignier et al. [15, 16]. Cette surestimation est logique puisque d'après les résultats de caractérisation de la section 4.3, une seule échelle de porosité est présente dans nos échantillons (≈ 10 nm). Les propriétés mécaniques mesurées sont donc celles de la particule secondaire, qui possède une taille d'une centaine de nanomètres. Les pores aux échelles supérieures n'étant pas modélisés,

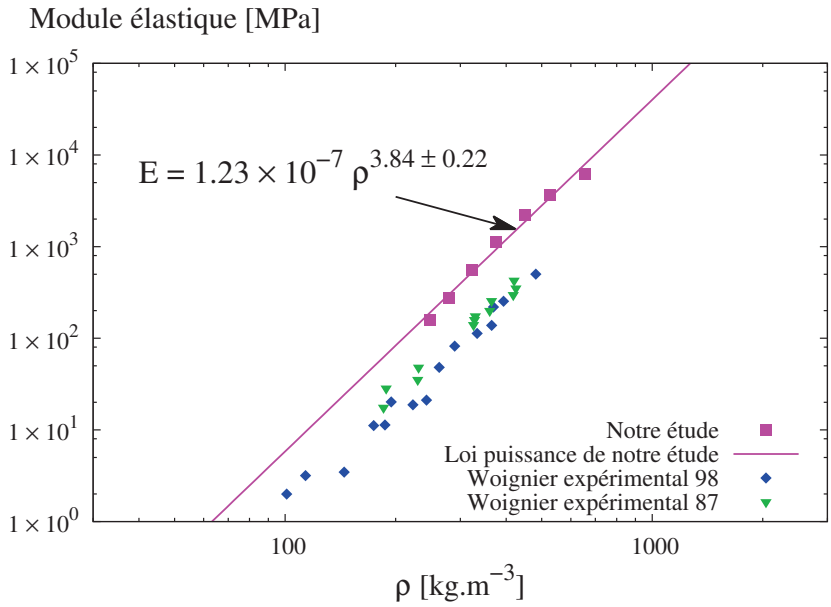


FIGURE 4.21 – Variation du module élastique en fonction de la densité en échelle logarithmique. Les valeurs expérimentales sont issues de la littérature : Woignier et al. de 1998 [15] et 1987 [16].

Références	Exposant	Masse volumique [kg.m^{-3}]	Observation
Cette étude	3.84 ± 0.22	250 - 660	Dynamique moléculaire
Campbell et al. [68]	3.5 ± 0.2	1670 - 2200	Dynamique moléculaire
Murillo et al. [14]	3.11 ± 0.21	230 - 2200	Dynamique moléculaire
Woignier et al. [16]	3.8 ± 0.2	100 - 400	Expérience, pH neutre
Woignier et al. [15]	3.7 ± 0.2	55 - 500	pH neutre, basique, acide
Woignier et al. [15]	3.2 ± 0.2	420 - 2200	Partiellement frittés

Table 4.2 – Résumé des exposants de loi puissance issus d'études numériques et expérimentales. On trouvera une revue plus complète des exposants de la loi puissance dans l'étude de Ma et al. [41].

il est logique que nos résultats de simulation constituent une borne supérieure par rapport aux données expérimentales. Par ailleurs, la très bonne concordance entre la loi puissance numérique et expérimentale montre que l'élasticité de l'aérogel est essentiellement gouvernée par la nanoporosité des aérogels dont la taille des pores approxime la dizaine de nanomètre.

Discussion sur l'exposant de la loi puissance :

L'exposant $n = 3.84$ de la loi puissance est en bon accord avec les résultats de la littérature. Plusieurs modèles à l'échelle mésoscopique ont été proposés dans la littérature pour expliquer cette valeur. En particulier ces modèles tentent d'élucider l'écart au modèle de Gibson et Ashby pour les mousses à cellule ouverte [44]. Celui-ci prévoit un exposant $n = 2$ lorsque le comportement est dominé par la flexion des poutres de la structure. Une première tentative a été proposée en arguant qu'une partie de la masse des poutres, celle qui n'était pas connectée au reste de la structure (les 'bras ballants' ou dangling mass), ne participait pas à la rigidité de la structure nanoporeuse [119]. Selon Lemay, le nombre de ces bras ballants connectés au reste du squelette solide augmente lorsque la densité décroît. Ils seraient responsables d'un exposant de la loi puissance supérieur à 2.

Le modèle proposé par Ma et al. [41] qui approxime le réseau nanoporeux à une structure de poutres élastiques a réfuté cette proposition. Ma et al. ont montré par des simulations en éléments finis que leurs réseaux poreux, dont la géométrie est comparable à celle des aérogels en terme de dimension fractale, exhibent le même exposant de la loi puissance que les expériences après élimination des bras ballants. Ces auteurs ont montré que pour les densités très faibles, typiques des aérogels, le réseau de poutres n'était pas contraint de manière homogène à cause de

l'hétérogénéité de la connectivité entre les poutres. Si la densité du réseau changeait en faisant simplement varier la largeur des poutres, le matériau suivrait une loi avec un exposant n égal à 2. C'est l'accroissement de l'hétérogénéité des inter-connectivités entre poutres lorsque la densité diminue qui entraîne l'hétérogénéité du champ de contrainte. Ma et al. justifient ainsi l'exposant n supérieur 2 et les très faibles propriétés mécaniques des aérogels.

Le modèle de Ma et al. est cohérent avec la microstructure nanoporeuse testée ici (fig. 4.5) qui exhibent des bras (les poutres du modèles de Ma et al.) de sections très différentes et dont la connectivité est extrêmement hétérogène. Ces résultats suggèrent que l'exposant de la loi puissance est dictée par le réseau nanoporeux et non par le réseau mésoporeux.

4.4.5 Comparaison des comportements en traction et compression

Les matériaux poreux comme les mousses à porosité ouverte ou les matériaux enchevêtrés, quelque soit l'échelle de taille de leur porosité, exhibent classiquement un comportement asymétrique en traction et en compression, surtout s'ils sont soumis à des déformations importantes [120, 121]. Les aérogels de silice ne devraient pas faire exception car ils empruntent de nombreuses caractéristiques à ces matériaux comme discuté à la section précédente (Fig. 4.5).

Des tests de traction et compression uniaxiale ont donc été réalisés, avec des déformations de l'ordre de 9% (Fig. 4.22), sur l'échantillon de 80^3 nm^3 avec une densité de 250 kg.m^{-3} à température ambiante 300 K. Cet échantillon est suffisamment volumineux (3.5 millions d'atomes) pour assurer une bonne représentativité de la nanostructure des aérogels afin de garantir des résultats indépendants des effets de taille (section 4.4.3). La vitesse de déformation imposée est de 10^8 s^{-1} afin de minimiser les effets d'hystérésis tout en gardant un temps de calcul raisonnable (section 4.4.2).

Des charges et décharges sont imposées pour une meilleure compréhension du comportement mécanique en traction et compression. La première remarque est que ni le test en traction ni celui en compression ne conduisent à une rupture catastrophique même après 7% de déformation. Cela peut paraître surprenant pour un système dont la porosité s'élève à 90%. Il est difficile de comparer nos résultats de simulation sur un volume inférieur à 100 nm de côté avec les résultats expérimentaux de la littérature qui utilisent des échantillons millimétriques issues de procédés qui induisent nécessairement des défauts. Notons seulement que des ruptures fragiles en traction après 2-3% de déformation [45, 122], ou des comportement plus ductiles [7] ont été observés. Il semble toutefois qu'une transition du comportement mécanique de fragile à ductile apparaisse lorsque les densités décroissent. Lorsque la masse volumique est inférieure à 100 kg.m^{-3}, les échantillons d'aérogels de silice testées par Wong et al. exhibent des déformations plastiques sans rupture jusqu'à 80% de déformation en compression.

La seconde remarque sur la figure 4.22 concerne l'asymétrie entre traction et compression. Le système montre lors de l'essai en traction un comportement élastique, avec quasiment aucune

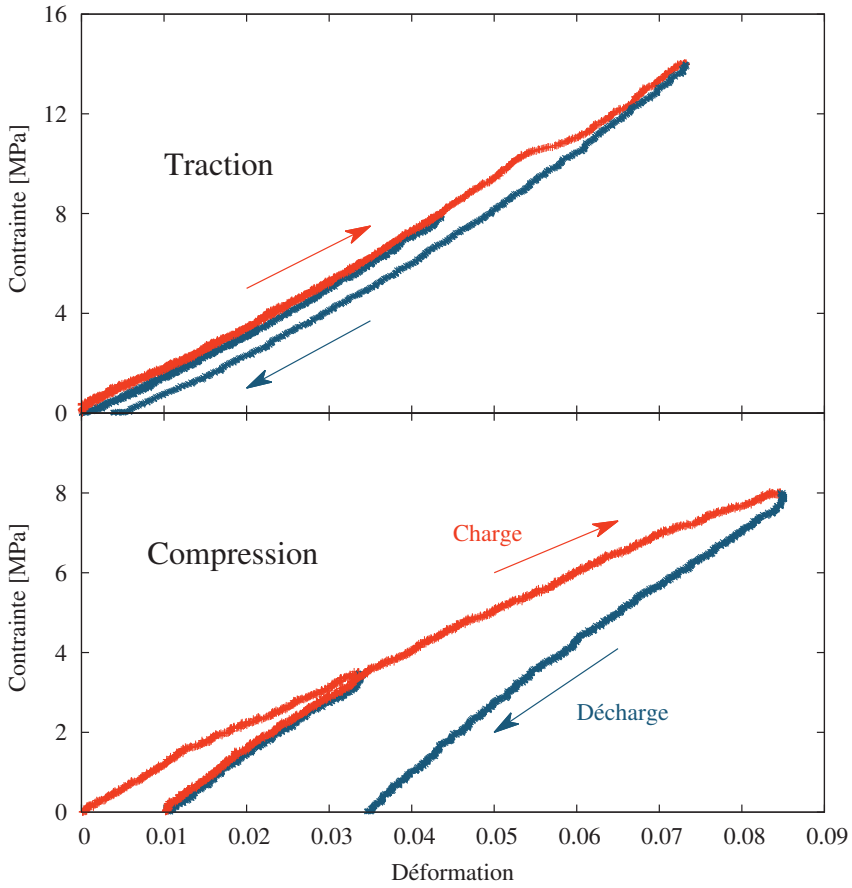


FIGURE 4.22 – Traction et compression uniaxiale sur l'échantillon de 80 nm à 300 K (250 kg.m^{-3}).

hystérésis, lors de la décharge à 5% de déformation. La seconde décharge à 7% révèle, quant à elle, une petite déformation plastique irréversible. Le module élastique est calculé sur les deux premiers pourcents de déformation. Une valeur de 159 MPa est obtenue, cohérente avec les données de la figure 4.19.

En contraste avec l'essai de traction, le système en compression exhibe une déformation plastique non-négligeable dès la décharge à 3%. Cette tendance est confirmée avec la seconde décharge qui montre une déformation plastique de plus de 3% pour une déformation totale en compression de l'ordre de 9%. Il est donc difficile de déterminer un domaine élastique en compression pour l'aérogel. Le module élastique apparent est donc calculé sur le domaine des très faibles déformations (<0.5%). La valeur de ce module élastique apparent est de 115 MPa, significativement inférieure à celui en traction.

Discussion :

L'asymétrie entre traction et compression peut avoir plusieurs origines. Notons tout d'abord

que l'aérogel simulé contient environ 90% de porosité essentiellement ouverte. Il est donc naturel que l'aérogel, comme les mousses à porosité ouverte, exhibe une rigidité inférieur en compression. Notons aussi qu'une asymétrie des modules élastiques a déjà été observée dans les résultats concernant les nanofils de silice (section 4.4.1). La différence entre les modules représente 20% de la valeur du module en traction pour les nanofils. Sur les nanostructures poreuses d'aérogel, cette différence est du même ordre de grandeur (environ 30%). L'asymétrie sur les modules d'aérogels de silice pourraient donc provenir aussi du comportement intrinsèquement asymétrique des brins denses de silice. Les nanofils de la structure poreuse ne sont pas soumis localement à des déformations uniaxiales comme dans les essais simplifiés de la section 4.4.1. Bien que la déformation locale dans l'aérogel soit bien plus complexe (flexion des brins essentiellement pour le mode de compression), le caractère asymétrique en traction/compression pourrait être une propriété de la brique élémentaire transmise à la nanostructure poreuse.

Il est aussi intéressant de comparer la dérivée seconde des courbes contrainte/déformation de la figure 4.22. Alors que le test de traction mène à une valeur positive de la dérivée seconde, celle en compression est négative. Cette différence est caractéristique des mousses lorsque le régime de densification n'est pas encore atteint [123, 124].

Enfin, pour un système contenant un taux de porosité aussi élevé, ici 90%, les tensions de surface jouent un rôle important sur le comportement mécanique. Des études en dynamique moléculaire complétées par des observations expérimentales ont montré que ces tensions de surface tendaient à accentuer l'asymétrie traction/compression sur de l'or nanoporeux [125] et sur des nanofils d'or [126, 127, 128]. La diminution de la taille des nanofils augmente les tensions de surface et accentue l'asymétrie sur le comportement mécanique. Les forces de tension de surface tendent à densifier la structure en fermant les pores, un phénomène qui est favorisé lors d'un essai en compression. Cela explique pourquoi le domaine élastique de la nanostructure des aérogels en compression (Fig. 4.22) est si restreint. On peut d'ailleurs se demander si il existe vraiment un domaine élastique en compression pour les aérogels.

Le coefficient de Poisson, ν, est une propriété importante qui permet de mieux comprendre le comportement mécanique des matériaux [129]. Pour un essai uniaxial, il est défini par :

$$\nu = -\frac{d\varepsilon_t}{d\varepsilon_l} \tag{4.7}$$

Où ε_t est la déformation transverse et ε_l la déformation longitudinale dans l'axe de sollicitation. La figure 4.23 présente l'évolution du coefficient de Poisson en fonction de la déformation longitudinale pour les essais de la figure 4.22. Celui-ci est calculé à partir de la moyenne des deux déformations transverses. On remarque que ν possède des évolutions différentes entre la traction et la compression, ce qui n'est pas étonnant d'après l'asymétrie des comportements mécaniques observée sur la figure 4.22. La valeur de ν est inférieure pour la sollicitation en compression

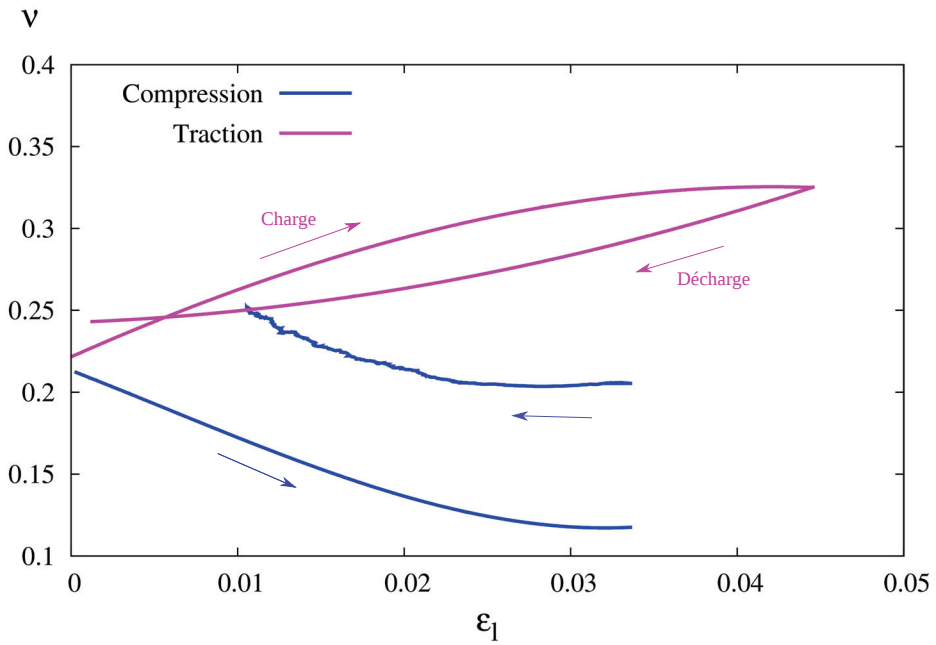


FIGURE 4.23 – Evolution du coefficient de Poisson, ν, en fonction de la déformation lors des essais de traction et compression uniaxiales sur l'échantillon de 80 nm à 300 K (250 kg.m^{-3}).

par rapport à la traction. Ceci exprime le caractère aisément densifiant de la silice nanoporeuse en compression. Des valeurs de l'ordre de 0.1 - 0.2 sont assez classiques pour des céramiques poreuses [130, 131]. On remarque que la valeur de ν en compression tend à diminuer lorsque la déformation augmente. Cela traduit une propension plus facile de la structure poreuse à se densifier lorsque la déformation augmente. En traction, le coefficient de Poisson a une valeur relativement élevée (0.25 - 0.33) ce qui reflète la plus grande difficulté de l'aérogel à se dilater sous une contrainte de traction relativement à la compression. On remarque également une discontinuité de l'évolution du coefficient de Poisson entre la charge / décharge pour le mode de compression. Cette discontinuité traduit la différence de comportement au moment où le sens de la déformation longitudinale est inversé (Fig. 4.24).

Dans notre modèle, seule la silice pure est simulée. Les aérogels expérimentaux possèdent une chimie de surface beaucoup plus complexe comprenant des espèces chimiques hydrophobantes. Ces surfactants jouent un rôle important lors du procédé Sol-gel en particulier pour des séchages non supercritiques, et ont un impact significatif sur les propriétés mécaniques finales des silices nanoporeuses [132]. Leur présence doit également modifier les tensions de surface. C'est pourquoi dans nos simulations, il est probable que l'asymétrie en traction/compression soit renforcée par l'absence de ces surfactants.

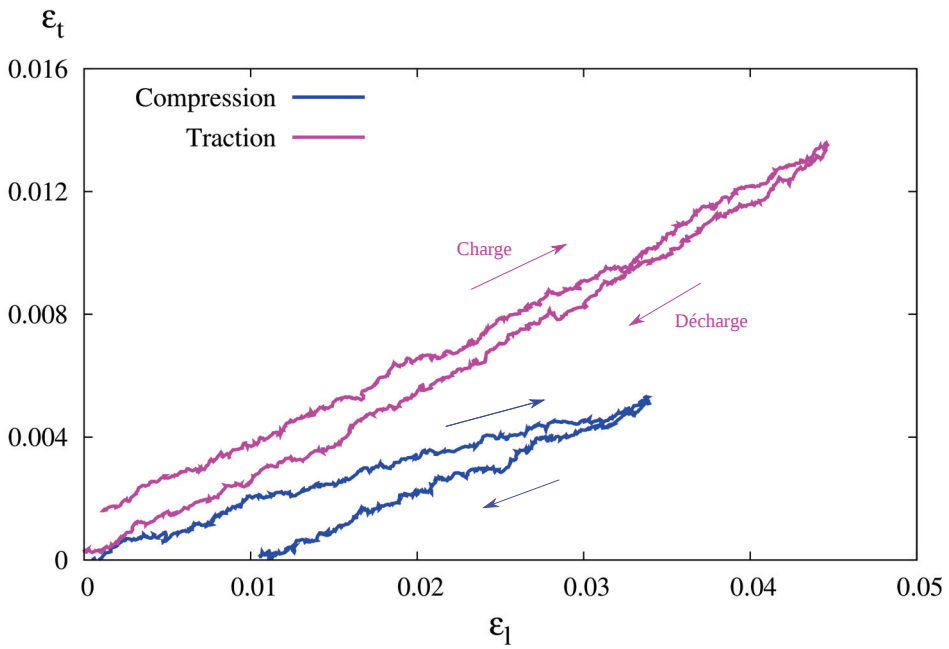


FIGURE 4.24 – Evolution de la déformation transverse en fonction de la déformation longitudinale lors des essais de traction et compression uniaxiales sur l'échantillon de 80 nm à 300 K (250 kg.m^{-3}).

4.4.6 Mécanismes de déformation lors d'essais en traction uniaxiale

D'après la figure 4.22, une déformation de 7% n'est pas suffisante pour observer de l'endommagement ou de la rupture sur les essais de traction. Des déformations plus grandes (> 30 %) sont donc imposées sur le même échantillon que celui testé lors de la section précédente (Fig. 4.25). La méthode de simulation pour l'essai mécanique n'est cependant pas la même. Pour ce test en traction, la méthode à déformation imposée (section 4.2.3) est utilisée. Elle permet lors d'une rupture importante, lorsqu'une quantité significative d'énergie élastique est libérée par le système, de maintenir une vitesse de déformation constante. La méthode à contrainte imposée est plus adaptée pour les petites déformations lorsque la sollicitation imposée reste proche du régime élastique.

L'essai de traction est mené à 300 K avec une vitesse de déformation de 10^8 s^{-1}. Les évènements plastiques majeurs sont identifiés sur la courbe contrainte/déformation (Fig. 4.25). Chaque chute de contrainte peut être associée à la rupture d'un brin ou de plusieurs brins de silice. Un exemple de ce phénomène est représenté dans la figure 4.25. Dans cette figure, l'image b) montre un brin sur le point de rompre. Sur l'image c), le brin devient plus fin et casse finalement sur l'image d). Les chutes de contrainte peuvent être liées à la rupture d'un seul brin ou d'une avalanche de ces ruptures.

Discussion

Les principaux mécanismes de déformation lors d'un essai de traction uniaxiale sont les ruptures de brins de silice. Ces évènements s'enchainent dans le domaine des grandes déformations. L'échantillon de la nanostructure d'aérogel de silice ne montre pas de rupture totale jusqu'à 35% de déformation (Fig. 4.25). Nos résultats ont mis en évidence la forte dépendance de la vitesse de déformation sur le comportement élastique du matériau (section 4.4.2). Ici l'essai est mené à une vitesse de 10^8 s^{-1}. Il est possible que l'étude fine de la plasticité de ces structures nanoporeuses requière des vitesses encore plus lentes. Cependant la dépendance en taille du système, qui influe sur les propriétés mécaniques, nous contraint à mener les essais sur des structures contenant plusieurs millions d'atomes, ce qui alourdit le calcul. Afin d'affirmer si le caractère ductile observé lors de l'essai de traction est un artefact numérique lié à une trop grande vitesse de sollicitation ou une propriété réelle du matériau à l'échelle nanométrique en condition quasi-statique, des essais à vitesses de déformation plus lentes devraient être effectués. Pour l'essai

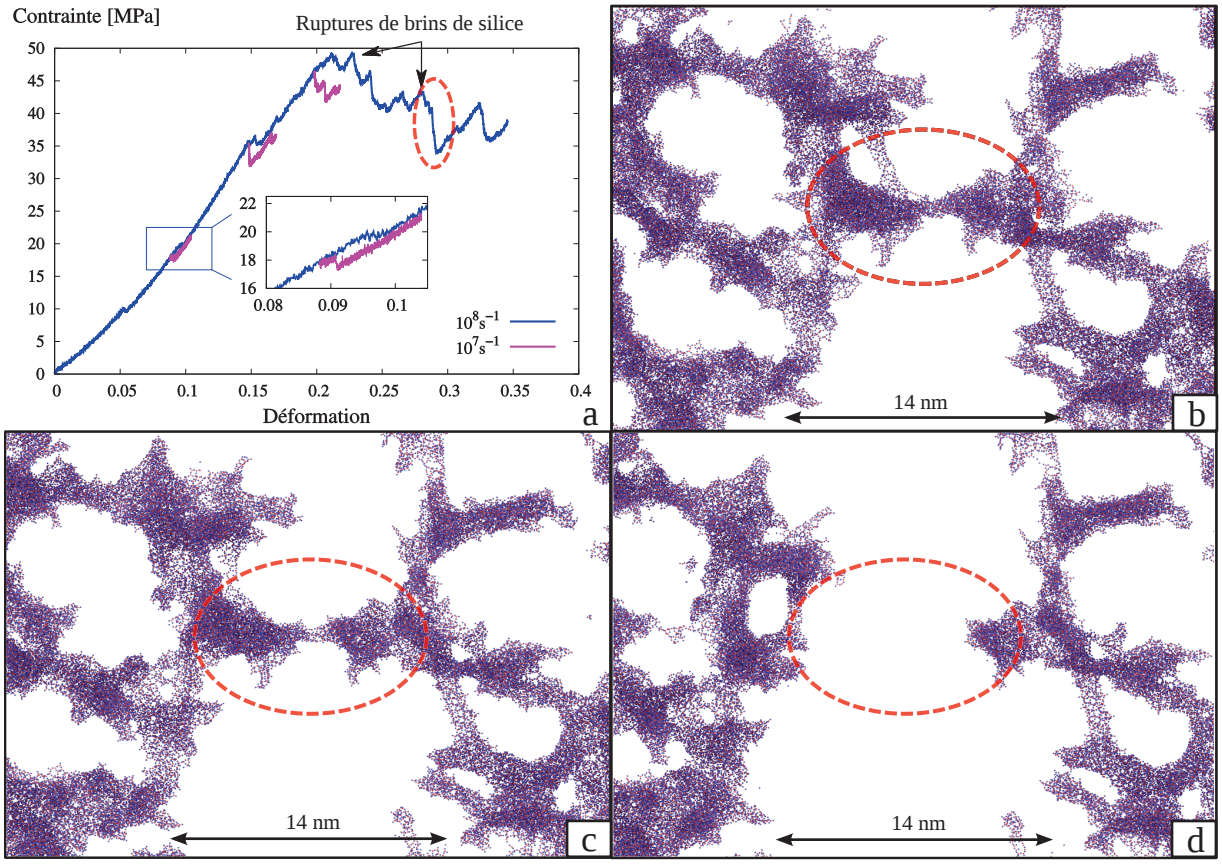


FIGURE 4.25 – Essai de traction uniaxiale sur l'échantillon de 80 nm avec grande déformation à 300 K. La figure a) montre la courbe contrainte/déformation. Les figures b), c) et d) sont une visualisation de la rupture d'un brin de silice observé lors des essais.

de la figure 4.25 à la vitesse 10^8 s^{-1}, la simulation a nécessité une semaine de calcul sur 128 processeurs. Pour diminuer la vitesse de déformation d'un ordre de grandeur un temps de calcul de l'ordre de dix semaines sur le même nombre de processeurs pourrait permettre d'appliquer la même déformation que sur la figure 4.25. Nous avons adopté une stratégie un peu moins brutale.

L'essai de traction à 10^8 s^{-1} de la figure 4.25 a été repris à différents états de la déformation en appliquant une vitesse de 10^7 s^{-1}. Les états de déformation choisis pour reprendre l'essai à une vitesse inférieure sont ceux précédents un évènement plastique majeur sur la courbe à 10^8 s^{-1}. Le but de cette manœuvre n'est pas de tracer la courbe contrainte/déformation correspondant à 10^7 s^{-1}, mais de vérifier si le comportement mécanique est dépendant de la vitesse. En effet, si l'essai se déroule en conditions quasi-statique, les deux courbes correspondantes aux deux vitesses de déformation devraient se superposer. La figure 4.25 montre clairement que le comportement observé dépend de ces vitesses. Lors du premier changement de vitesse à 9% de déformation, le même évènement plastique se produit dans les deux cas. Cependant, il survient plus tôt pour la vitesse de 10^7 s^{-1}. On peut supposer que le système à 10^8 s^{-1} souffre encore d'effets inertiels comme ceux observés dans la figure 4.17. On peut toutefois noter que les niveaux de contrainte sont les mêmes avant et après l'évènement dans les deux cas. Pour les deux autres changements de vitesse, ces effets inertiels s'accentuent. Il semblerait donc que ces vitesses de déformation ne soient pas suffisamment lentes pour étudier finement le comportement mécanique au delà du domaine élastique.

Il est toujours possible de faire le rapprochement de ces résultats avec ceux obtenus sur les briques élémentaires. Nos simulations ont montré des comportements fragiles de nanofils pour des dimensions comparables à celles trouvées dans les aérogels (section 4.2.4). Cependant le système réel est plus complexe qu'un simple nanofil avec une dimension fixe. Une distribution de la taille des nanofils centrée autour d'une certaine valeur signifierait que des petits brins de silice coexistent avec des plus grands dans la nanostructure complète. Luo et al. [20] et Yuan et al. [64] ont observé une transition fragile vers ductile lorsque les dimensions du brin diminuent (longueur périodique et diamètre). Nous proposons que les briques élémentaires dans la nanostructure d'aérogel possèdent différents comportements (fragile ou ductile selon leurs dimensions). Le résultat d'un essai de traction d'un tel système ressemblerait à la figure 4.25 avec des ruptures locales fragiles mais un comportement global sans rupture totale. Des nanofils avec un comportement ductile continuerait de maintenir la cohésion globale du système malgré des ruptures locales répétées. Pour confirmer cette hypothèse, des simulations à des vitesses de déformation plus lentes de plusieurs ordres de grandeur seraient nécessaires. En effet, la possibilité que la rupture totale soit retardée par une vitesse de déformation trop élevée n'est pas à écarter.

4.4.7 Effet du volume de l'échantillon sur la contrainte maximale

Des tractions uniaxiales ont été simulées en appliquant de grandes déformations sur tous les échantillons (de 20 à 100 nm). La méthode à déformation imposée est utilisée comme dans la section précédente. Pour chaque échantillon, trois essais sont menés dans les trois directions de l'espace. Après avoir observé que la contrainte maximale ne variait pas de manière significative entre 10^9 s^{-1} et 10^8 s^{-1}, la vitesse de déformation choisie afin d'évaluer la contrainte maximale dans chaque direction de chaque échantillon est 10^9 s^{-1}.

La multiplication des essais nécessitant d'atteindre de grandes déformations demande une optimisation du temps de calcul tout en gardant une précision des résultats correcte. La contrainte maximale, σ_m, est donc mesurée sur tous les échantillons. La figure 4.26 montre, en échelle logarithmique, l'évolution de σ_m en fonction du volume de l'échantillon. En écartant les échantillons dont la dispersion est grande (petits volumes), la contrainte maximale suit approximativement une loi puissance en fonction du volume de matériau simulé. Nous associons cette contrainte maximale à une contrainte à rupture (même si la ruine totale de l'échantillon n'a pas été observée).

La dépendance de la contrainte à rupture au volume de l'échantillon testé est classique en mécanique de la rupture. En effet Weibull postule que l'accroissement du volume augmente la probabilité qu'un défaut critique provoquant la rupture. D'après cette loi, la probabilité de

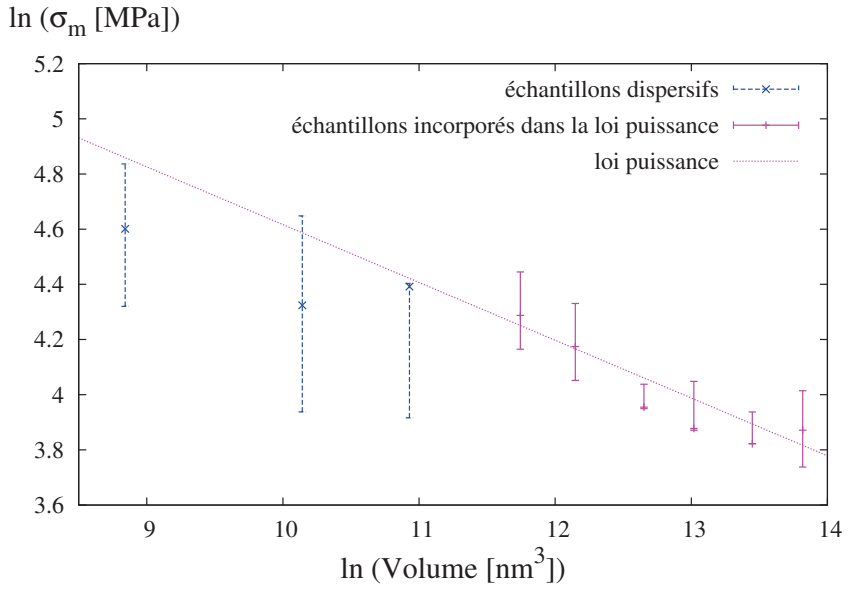


FIGURE 4.26 – Évolution (en log népérien) de la contrainte maximale mesurée pour chaque échantillon d'aérogel (de 20 à 100 nm) dans les trois directions de l'espace en fonction du volume. Seules les échantillons dont le volume est considéré suffisamment représentatif de la structure nanoporeuse sont utilisés pour obtenir la loi puissance.

rupture d'un échantillon de volume V_1 est égale à celle d'un volume V_2 si les contraintes de rupture σ_1 et σ_2 sont reliées par :

$$V_1\sigma_1^m = V_2\sigma_2^m \tag{4.8}$$

où m est le module de weibull et permet de mesurer la dispersion de la taille des défauts dans les échantillons. Il est important de souligner que nos simulations sont loin de remplir les conditions pour définir correctement une loi de Weibull sur nos résultats. Effectivement, cette loi nécessite un nombre conséquent d'échantillons pour obtenir des statistiques représentatives. De plus, elle s'applique pour des échantillons contenant des défauts finis (pores fermés), or dans nos systèmes toutes les porosités sont ouvertes. C'est également la contrainte à la rupture de matériaux à comportement fragile qui est utilisée pour nourrir les statistiques. Le comportement mécanique de nos nanostructures d'aérogel est plutôt ductile, c'est donc la contrainte maximale qui est représentée dans la figure 4.26. Nous n'utilisons que les échantillons de volume suffisant pour obtenir la loi puissance.

Même s'il n'est pas possible d'invoquer directement Weibull pour nos matériaux, il semble bien exister une relation en loi puissance entre σ_m et le volume des échantillons (Fig. 4.26). Le coefficient m calculé à partir de la pente de la figure 4.26 est égal à 5. A titre de comparaison, pour une loi de Weibull sur une céramique poreuse avec une distribution homogène de défauts de même taille, ce coefficient est proche de 10. Roussel et al. [133] ont obtenu une valeur de 9. Les résultats pour les modules de Weibull de Fan et al.[134] sont compris entre 5 et 10 pour plus de 1560 échantillons de matériaux oxydés ou non.

La figure 4.26 montre une dépendance de la contrainte à rupture (approximée à la contrainte maximale) au volume de l'échantillon. La Fig. 4.19 ne montre pas une telle dépendance pour le module d'Young. Ceci conforte l'hypothèse que c'est bien une statistique sur les défauts (même s'il est difficile de vraiment définir ce qu'est un défaut dans les aérogels extrêmement poreux) dans le volume testé qui pilote la rupture.

Par ailleurs, la valeur de $m = 5$ obtenue à partir de nos simulations pourrait également être utilisée pour prédire la contrainte maximale pour de plus gros volumes difficilement atteignables en dynamique moléculaire. Ces volumes correspondraient à des particules secondaires d'aérogel plus volumineuses (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres). En effet, dans un même aérogel la taille des particules secondaires peut varier. La valeur de σ_m pourrait être évaluée en suivant l'équation (4.8).

4.5 Conclusion

L'utilisation d'un potentiel interatomique de paires avec les interactions coulombiennes tronquées a permis de générer des systèmes nanoporeux d'aérogel de silice suffisamment représentatifs pour envisager l'étude du comportement mécanique (Chapitre 3, [84]).

La structure nanoporeuse générée est tout d'abord caractérisée en terme de dimension fractale et de distribution en taille des pores. Les résultats sont en très bon accord avec les données expérimentales. C'est à notre connaissance la première fois que des simulations en dynamique moléculaire délivrent une distribution en taille des pores comparable aux aérogels expérimentaux utilisés en superisolation [4].

Plusieurs résultats originaux sont issus de cette étude. Le premier est la forte sensibilité du comportement mécanique à la vitesse de sollicitation utilisée, ceci y compris pour le domaine élastique. Des phénomènes d'hystérésis apparaissent pour des vitesses supérieures à 10^8 s^{-1}. Ces résultats combinés aux observations réalisées sur les nanofils de silice permettent de conclure que la surface spécifique élevée des aérogels rendent difficiles les essais mécaniques dans des conditions comparables aux conditions quasi-statiques rencontrées expérimentalement. Cette observation appelle donc à une très grande prudence pour la mise en œuvre de la dynamique moléculaire pour ces matériaux nanoporeux. Les essais mécaniques nécessitent des temps de calcul conséquents afin d'obtenir des résultats comparables aux données expérimentales.

La taille des structures générées a aussi une influence sur la dispersion lors du calcul du module élastique. La dispersion diminue lorsque la taille de la boite de simulation augmente. Les échantillons représentants les volumes de matériaux classiquement étudiés dans la littérature, typiquement 20^3 nm^3 (à 250 $kg.m^{-3}$), ne peuvent pas être considérés comme des volumes élémentaires représentatifs permettant d'étudier correctement le comportement mécanique des aérogels. Cette dépendance en taille implique donc de mener les essais mécaniques sur des systèmes volumineux comme l'échantillon de 80 nm (fig. 4.19) qui contient 3.5 millions d'atomes.

Sur cet échantillon, un comportement asymétrique en traction/compression est observé. Cette propriété est liée principalement à la très forte porosité du matériau. Elle peut aussi être liée au comportement des brins solides qui constituent le réseau poreux dont le comportement est lui-même asymétrique. Les tensions de surface particulièrement importantes dans ces systèmes avec beaucoup de surfaces libres seraient à l'origine de cette particularité. Le surfactant présent en surface dans les aérogels expérimentaux pourrait jouer un rôle crucial dans cette asymétrie. Une perspective d'étude plus proche de l'application finale de ces matériaux serait d'analyser l'influence de paramètres tels que le pourcentage volumique de surfactants et sa composition chimique sur le comportement mécanique, et en particulier sur l'asymétrie traction/compression.

Lors d'essais de traction uniaxiale, les mécanismes de déformation ont été identifiés. Les ruptures de brins de silice sont les évènements plastiques majeurs lors de la déformation de la nanostructure des aérogels. À plus de 35% de déformation, aucune rupture catastrophique n'est cependant observée. À cette échelle, la plasticité du système global semble être guidée par le comportement des briques élémentaires. Les nanofils peuvent posséder des comportements mécaniques différents (fragile ou ductile) selon leurs dimensions. Une possibilité serait que ces deux types de nanofils soient présents dans le système global. Cela expliquerait la ductilité observée, ponctuée par des ruptures fragiles locales. Il serait également intéressant de caractériser

l'influence de la température sur le comportement plastique. En effet, c'est un paramètre qui influe considérablement sur les effets de surface. Cela présenterait l'occasion d'observer finement les réorganisations de surface lors des essais mécaniques en température, et plus particulièrement lors des évènements plastiques majeurs.

Les résultats sont également marqués par la dépendance en loi puissance de la contrainte maximale en traction uniaxiale avec le volume de matériau simulé. Cette loi, similaire à une loi de type Weibull, traduit une augmentation de la probabilité de rupture due à un défaut critique de grande taille lorsque le volume de l'échantillon augmente. Cette loi puissance permet par la même occasion de prédire la contrainte maximale d'un volume d'aérogel de silice (correspondant à la particule secondaire) inatteignable en dynamique moléculaire. Nous avons vu que la simulation des aérogels de silice par ces simulations atomistiques cumule deux difficultés : la nécessité de solliciter l'aérogel a des vitesses relativement faibles et la nécessité d'utiliser des boites de simulation de grandes tailles. La conjonction de ces obstacles milite pour la mise en place d'un modèle multi-échelle à partir des résultats de simulations atomistiques. L'étude des propriétés mécanique de la particule secondaire dont la taille approxime la centaine de nanomètres pourrait servir de base à ce modèle multi-échelle.

Chapitre 5

Nanocompression de particules secondaires

Sommaire

5.1 Introduction **94**

5.2 Méthode **97**

5.2.1 Génération de la particule secondaire 97

5.2.2 Essais mécaniques 99

5.3 Résultats **101**

5.3.1 Relaxation de la particule 101

5.3.2 Indentation simple effet 103

5.3.3 Indentation double effet 105

5.3.4 Loi de comportement 106

5.4 Discussion et conclusion **108**

5.1 Introduction

Comme mentionné dans le chapitre 1, la structure des aérogels est architecturée sur plusieurs ordres de grandeur. Le premier réseau poreux à l'échelle nanométrique ("réseau nanoporeux") possède des pores dont la taille est de l'ordre de grandeur de la dizaine de nanomètres [4, 46, 36, 135]. C'est le comportement mécanique de ce réseau qui a été étudié en dynamique moléculaire dans le chapitre 4. Cependant, la distribution bimodale de pores des aérogels [36] traduit la présence d'une architecture poreuse à une échelle supérieure. Le réseau nanoporeux forme une particule secondaire, dont la taille est de l'ordre de la centaine de nanomètres [4, 7], qui est elle-même au centre d'un réseau poreux à l'échelle mésoscopique ("réseau mésoporeux"). L'utilisation du potentiel Wolf BKS avec les intéractions coulombiennes tronquées a permis la génération de réseau nanoporeux de silice dont la taille est de l'ordre de 100 nm. Simuler des échantillons de plus grande taille n'est pour l'instant pas envisageable avec des simulations atomistiques. Pour continuer à améliorer notre compréhension du comportement mécanique des aérogels à travers les différentes échelles, des modèles multi-échelles s'imposent. L'idée consiste à extraire des simulations en dynamique moléculaire les informations nécessaires à ce type de modèle, le but étant ensuite de les transmettre à l'échelle supérieure.

La particule secondaire des aérogels de silice a une géométrie approximativement sphérique (Fig. 1.7). Ses dimensions sont également comparables aux échantillons les plus volumineux générés en dynamique moléculaire dans le chapitre 4. Nous considérons cette particule secondaire comme l'élément transmettant l'information de l'échelle nanométrique vers l'échelle mésosco-

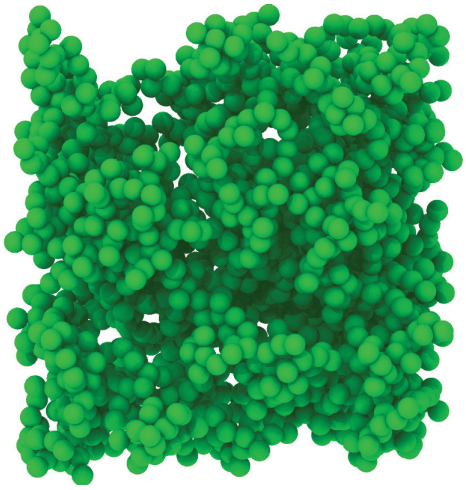


Figure 5.1 – Exemple de microstructure générée pour les simulations DEM. Chaque sphère est assimilée à la particule secondaire des aérogels de silice. Leur diamètre mesure approximativement une centaine de nanomètres. Image issue des travaux de la thèse en cours d'Etienne Guesnet (2015-2018, laboratoire SIMaP à Grenoble).

pique. L'étude du comportement mécanique de cette particule est l'objet de ce chapitre. Une loi de comportement tirée d'essais mécaniques simples sur la particule secondaire pourrait nourrir d'autres simulations du type Discrete Element Method (DEM). Celles-ci utilisent des particules sphériques, au même titre que les atomes ponctuels en dynamique moléculaire, comme éléments discrets de la simulation. Des empilements 3D de particules pourront ensuite être générés afin de reproduire la structure des aérogels à l'échelle mésoscopique et d'étudier le comportement mécanique de la structure finale. Un exemple de ces empilements est représenté dans la figure 5.1. Chaque sphère correspond à une particule secondaire dont les propriétés mécaniques doivent être extraites des simulations atomistiques. Le temps de calcul gagné par ce changement d'échelle permettrait de simuler des systèmes d'aérogel dont le volume serait de plusieurs centaines de millier de fois plus grand que ceux étudiés en dynamique moléculaire. Actuellement, il n'existe pas de modèle multi-échelle de ce type. Il faut donc mettre en place des simulations permettant d'extraire les informations nécessaires au changement d'échelle.

Les données d'entrée nécessaires à une simulation DEM sont essentiellement les lois qui régissent les forces de contact entre les particules. Le but de ce chapitre est de montrer comment les simulations de dynamique moléculaire peuvent fournir de telles lois, tout en enrichissant notre compréhension des mécanismes de déformation d'un objet sphérique nanostructuré de silice amorphe. L'étude complète nécessiterait d'aborder la compression, le cisaillement et la torsion au contact entre deux particules secondaires. C'est la compression d'une sphère de silice amorphe poreuse qui sera étudiée ici pour une première approche.

Il nous faut donc étudier le comportement mécanique d'une particule secondaire en dynamique moléculaire. L'étude des propriétés de nano-objets par des simulations atomistiques a subit un essor considérable dans les années 2000. L'un des pionnier dans le domaine est W.W. Gerberich. Il a notamment étudié expérimentalement la compression de nanosphères denses de Silicium [22] complétée par des simulations en dynamique moléculaire. Le figure 5.2 montre la compression d'une nanosphère de Silicium ainsi que la valeur moyenne de σ_{zz} le long de l'axe z. Gerberich et al. [22] ont montré que les lignes de dislocation sont nucléées aux surfaces de contact avec les indenteurs. Ils ouvrent également la voie aux études plus poussées concernant la plasticité dans les nano-objets. D'autres études de l'équipe de Gerberich ont eu pour but d'étudier les phénomènes liés aux transitions de phase dans les nanosphères de Silicium [136, 137] en conditions aux bords libres.

Depuis, les études concernant la compression de nano-objets en dynamique moléculaire se sont multipliées. La grande majorité d'entre elles concerne des systèmes cristallins. Mordehai et al. [138] ont observé lors d'essais de compression sur des particules d'or, que la limite d'élasticité de leurs systèmes qui correspond au premier évènement de nucléation de dislocation, suit une loi de puissance en fonction de la taille des particules. Bian et al. [139] ont quant à eux démontré que les lignes de dislocation à la surface du contact entre la sphère et l'indenteur forment une structure pyramidale.

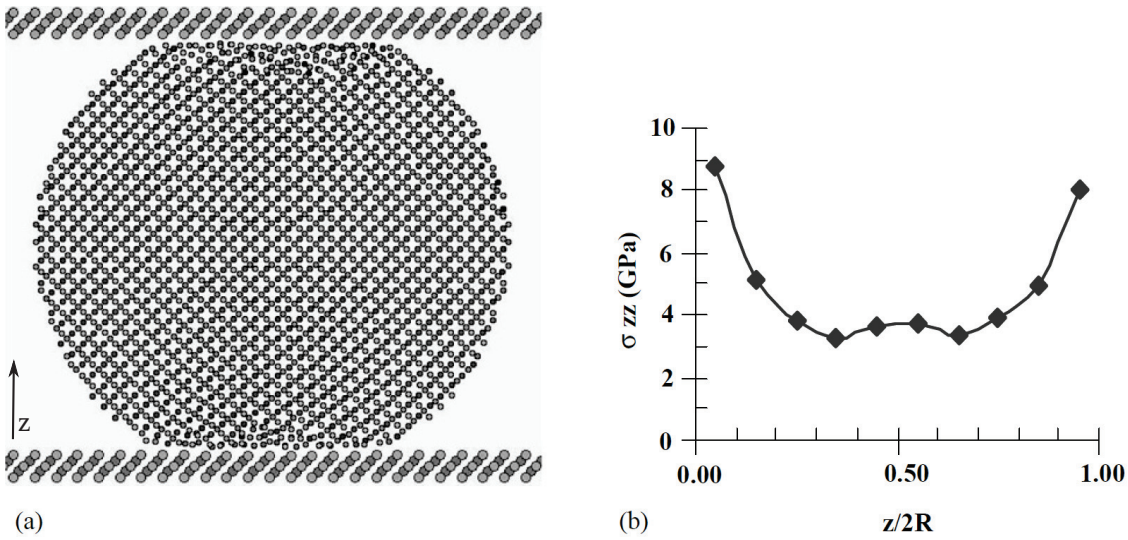


FIGURE 5.2 – Nanocompression d'une nanosphère cristalline de Silicium issue de Gerberich et al [22]. La courbe représente la moyenne de σ_{zz} dans les plans parallèles aux indenteurs pour différentes valeurs de z. La contrainte est maximale sous les deux indenteurs.

D'autres études comparant les résultats issus de simulations avec les expériences pour ce type de compression ont permis de mieux comprendre le comportement plastique de nanosphères cristallines [140]. Issa et al. [141] expliquent avec finesse la nucléation et la dynamique de disclocations au cours d'essais de compression de nanocubes de MgO. Les simulations en dynamique moléculaire apportent des informations précises sur les phénomènes plastiques observés expérimentalement.

Concernant la silice, beaucoup d'auteurs ont étudié la structure et la dynamique des surfaces de silice amorphe (voir l'introduction du chapitre 3) sur des nano-objets. D'autres sujets comme l'évaluation de la conductivité thermique de particules et nanofils de silice amorphe [142] ont également été abordés. Ndoro et al. [143] ont observé un effet de taille et d'état de surface sur la greffe de chaines de polymères sur des nanosphères de silice amorphe. En ce qui concerne la mécanique, Sun et al. [23] ont étudié la compression de deux nanoparticules cristallines en dynamique moléculaire (Fig. 5.3). Ces auteurs ont montré que le modèle de Hertz [144] est adapté pour décrire le contact mécanique de deux particules de silice pour les petites déformations. Ils montrent que lorsqu'il y a contact mécanique intime avec un enfoncement plus important, les intéractions attractives de van der Waals et les forces répulsives de Born sont couplées. Dans ce cas des modèles classiques comme ceux de Johnson Kendall Roberts (JKR) [145] ou de Derjaguin Muller Toporov (DMT) [146] qui ajoutent un terme adhésif au seul terme répulsif élastique de Hertz proposent une meilleure approximation de la forces normale au contact.

La littérature concernant la compression en condition aux bords libres de nano-objets en dynamique moléculaire est bien plus fournie sur les systèmes cristallins que sur les amorphes, ce

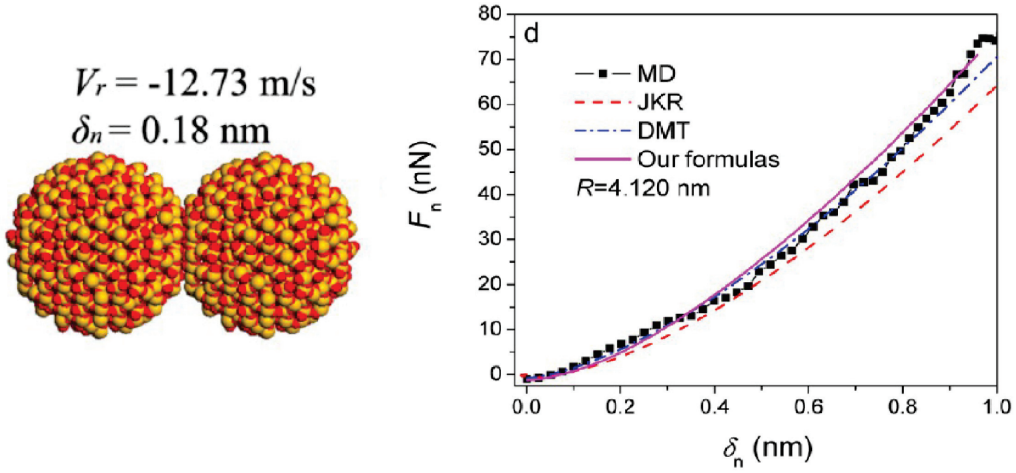


FIGURE 5.3 – Compression de deux nanosphères cristallines de silice de 4 nm de diamètre (Sun et al. [23]). Le graphe donne l'évolution de la force d'indentation F_n en fonction de l'indentation δ_n. La courbe d'indentation est en bon accord avec la théorie de Hertz lorsque les phénomènes d'adhésion (DMT ou JKR) sont pris en compte.

qui rend plus difficile la comparaison des résultats de nos simulations. Ce type d'étude n'existe pas encore sur des matériaux amorphes nanoporeux comme les aérogels de silice. La mise en place de cette simulation est donc originale de par la nature du matériaux. L'analyse complète de la compression d'une particule secondaire d'aérogel (mécanisme de déformation, localisation des évènements plastiques ...) n'est pas le but principal de ce chapitre. L'objectif est de mettre en œuvre cette simulation afin d'en tirer une loi de comportement permettant de nourrir un modèle multi-échelle pour l'étude des propriétés mécaniques des aérogels. Nous démontrerons la faisabilité de cette démarche dans le cas de l'indentation normale.

5.2 Méthode

5.2.1 Génération de la particule secondaire

Les méthodes de Murillo et Kieffer (chapitre 3) permettant de générer des structures poreuses à dimension fractale reposent toutes les deux sur les conditions au bords périodiques. Le principe de la méthode de Kieffer (méthode utilisée dans cette thèse) consiste à utiliser la périodicité de la boite de simulation afin de créer une pression négative sur les bords de celle-ci. Lorsque le volume de la boite est artificiellement augmenté, la pression négative élevée génère la nucléation de pores au sein de la structure dense. Il n'est donc pas possible avec la méthode de Kieffer de créer un échantillon à géométrie nativement sphérique puisque les conditions aux limites périodiques ne s'appliquent que sur des systèmes pouvant paver entièrement un espace tridimensionnel.

Pour obtenir un nano-objet sphérique, la méthode la plus simple est d'exploiter les échan-

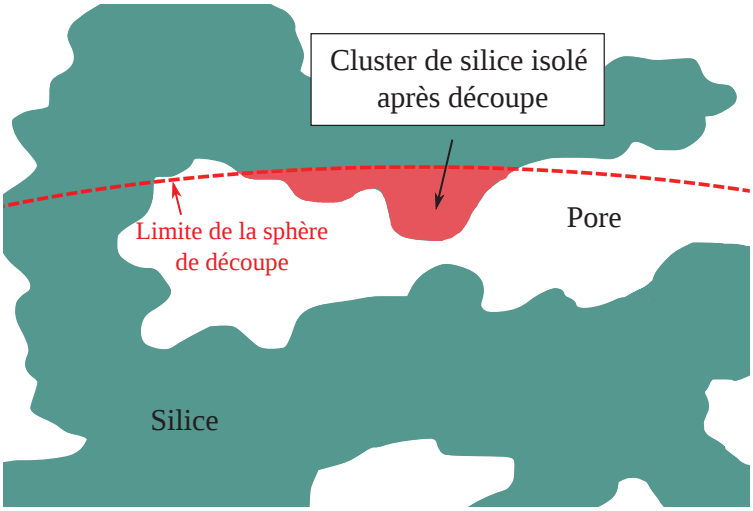


FIGURE 5.4 – Schéma représentant la possibilité de garder des clusters d'atomes en surface après la découpe dans le réseau tortueux.

tillons déjà générés dans le chapitre 4. Une sphère est découpée à l'intérieur d'un échantillon représentatif de la nanostructure poreuse. L'échantillon de 80 nm est choisi afin d'optimiser le temps calcul tout en gardant un volume de sphère (particule secondaire) proche de la centaine de nanomètres. En effet, la parallélisation MPI de LAMMPS n'est pas optimisée pour les calculs sur des nano-objets ne remplissant pas la totalité du volume de la boite de simulation. Certains processeurs étant associés à des régions de l'espace vides d'atomes, la parallélisation perd en efficacité. Les temps de calcul sont donc plus longs que sur un système bulk pour un même nombre d'atomes et de processeurs.

Une sphère de diamètre 80 nm est donc coupée à l'intérieur de l'échantillon de même taille. La méthode de découpe pour obtenir une particule relaxée, prête pour un essai mécanique, s'articule en plusieurs étapes :

- A cause de la nature tortueuse du réseau poreux, des clusters de silice isolés de la structure principale subsistent au niveau de la surface de découpe (Fig. 5.4). Il faut donc supprimer les atomes en surface qui ne sont pas rattachés à la particule. Chaque cluster est défini comme un réseau d'atomes inter-connectés de proche en proche par une distance inférieure ou égale à 2 Å. Dans chaque cluster, tous les atomes sont reliés entre eux par au moins un chemin continu de voisins successifs. Cela permet d'identifier les atomes en surface qui ne sont reliés par aucun chemin de voisins à la structure principale (particule secondaire). Les atomes isolés sont supprimés.

- L'étape suivante consiste à minimiser l'énergie potentielle de la particule avec la méthode du gradient-conjugué. Cette minimisation est nécessaire pour deux raisons. La première est due à la nécessité de reconstruire les nouvelles surfaces engendrées par la coupe. La

seconde est que la suppression d'atomes en surface a également fait disparaitre certaines intéractions longue-distances puisque le cut-off du potentiel est de 11 Å (> 2 Å). Le but de cette étape n'est pas d'obtenir une particule dans un état fondamental d'énergie mais de préparer l'étape de relaxation en température.

- Une première étape de relaxation en température à 300 K est engagée pendant 50 ps dans l'ensemble NVT avec un thermostat de Langevin [91]. À la fin de cette relaxation, une autre procédure de suppression des clusters isolés en surface est effectuée. En effet, une seconde analyse pratiquée à la fin de cette étape montre que certains atomes isolés subsistent encore. En effet, la minimisation a détaché certains atomes lors de la reconstruction des surfaces et certains clusters de silice étaient déjà isolés tout en étant très proches de la particule secondaire. La relaxation en température fournit une impulsion aux atomes isolés qui les éloignent de la particule. Ils sont ensuite détectés et supprimés lors de la seconde analyse de clusters isolés. Des tests complémentaires ont montré que deux analyses sont nécessaires et suffisantes. En effet, aucun atome isolé n'est détecté au delà de la seconde analyse.

- Les essais du chapitre 4 sont réalisés à 300 K, la motivation étant de pratiquer les essais mécaniques à température ambiante. La température de la particule secondaire est réduite à 50 K pour l'essai de compression. Ce choix est motivé par la volonté d'atténuer le bruit lié à la température et donc à la vibration des atomes. Le but de ce chapitre n'est pas d'étudier les mécanismes de déformation, cependant, une diminution de ce bruit permettrait de mieux comprendre les phénomènes observés lors de la compression. Ces simulations en bords libres ne sont pas optimisées pour le calcul massivement parallèle. Leurs résultats, qui ont coûté un temps de calcul considérable, pourraient également servir à une analyse ultérieure ayant pour objectif d'identifier précisément les mécanismes de déformation. Albe et al. [147] ont observé plus distinctement la formation de bandes de cisaillement dans des verres metalliques en diminuant la température à 50 K. Par ailleurs, leurs résultats indiquent qu'en diminuant le bruit lié à la température, les mécanismes de déformation restent inchangés. Étant donné la complexité géométrique de la particule secondaire et la quantité de surfaces libres, diminuer la température maximise les chances d'observer des phénomènes plastiques. La trempe de 300 à 50 K est effectuée en 200 ps dans l'ensemble NVT. Finalement, une dernière étape de relaxation à 50 K est effectuée pendant 200 ps afin de stabiliser correctement la particule avant l'essai mécanique.

5.2.2 Essais mécaniques

La particule est placée entre deux indenteurs plans et rigides. Ces indenteurs sont des champs de force plats impénétrables. Ils ne représentent donc ni de la silice amorphe dense ni de la si-

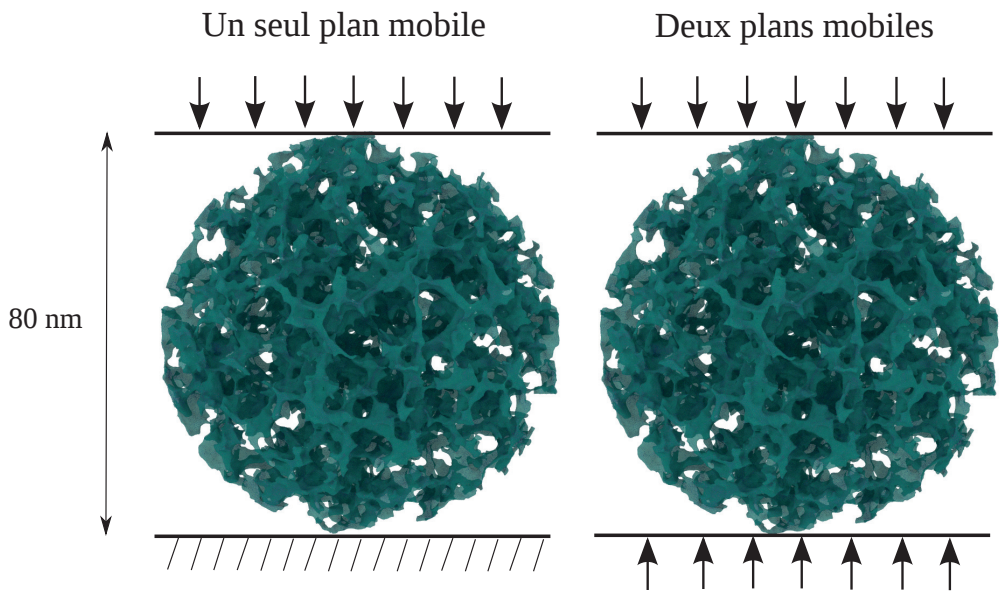


FIGURE 5.5 – Schéma représentant les deux types d'essais mécaniques. La compression est effectuée avec un seul et deux indenteurs mobiles.

lice amorphe nanoporeuse. Deux types d'essais mécaniques avec un ou deux plans mobiles sont effectués sur la particule secondaire. La figure 5.5 est un schéma représentant ces deux essais.

Indentation simple effet :

Ce premier essai mécanique consiste à imposer une vitesse de déplacement à l'indenteur supérieur alors que celui du bas reste fixe. La vitesse de déplacement de l'indenteur impose une vitesse de déformation globale de l'échantillon. Deux vitesses de déformation ont été appliquées pour ces essais en compression, 10^8 s^{-1} et 10^7 s^{-1}. Soit ε la déformation et z_0 la hauteur initiale de l'indenteur, la position de l'indenteur à l'instant t, $z(t)$, est obtenue simplement à partir de la vitesse de déformation :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{z}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} \tag{5.1}$$

dont l'intégration entre z_0 et z donne :

$$\ln\left(1 + \frac{z - z_0}{z_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\delta}{z_0}\right) = \dot{\varepsilon}\ t \tag{5.2}$$

où $\delta = z - z_0$ et $\dot{\varepsilon} < 0$ (en compression)

$$z(t) = z_0\ \exp \dot{\varepsilon} t \tag{5.3}$$

Les plans inférieur et supérieur à l'instant $t = 0$ sont placés respectivement à 0.1 Å en dessous

et au dessus de la position min et max des atomes. Nous approximons la hauteur de la particule z_0 à la différence de hauteur entre les positions initiales des deux plans (0.02 nm << 80 nm).

Indentation double effet :

Lors de cet essai, les deux indenteurs se déplacent avec la même vitesse de déplacement $\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}$ (en valeur absolue). La vitesse de déformation est donc multipliée par deux pour l'essai à deux plans mobiles. Afin de réaliser un essai aux mêmes vitesses de déformation que celui à un plan mobile (indentation simple effet), la vitesse de déplacement des indenteurs est divisée par deux.

5.3 Résultats

5.3.1 Relaxation de la particule

Après la suppression des clusters isolés, une seule particule solide est présente dans la boite de simulation. La figure 5.6 montre l'évolution de l'énergie potentielle normalisée par le nombre total d'atomes en fonction du temps lors de la trempe de 300 à 50 K et lors de la relaxation à 50 K. Lors de cette dernière étape de relaxation, l'énergie potentielle de la particule reste constante. Nous considérons donc qu'elle se trouve dans un état stable, condition nécessaire pour commencer l'essai de compression.

La figure 5.7 représente la particule secondaire juste après la coupe dans le bulk aérogel et

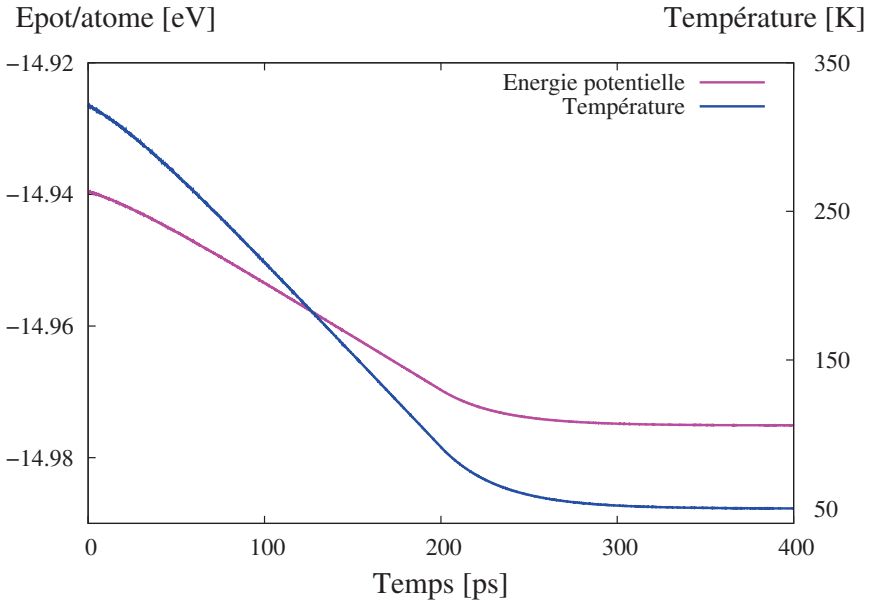


FIGURE 5.6 – Évolution de l'énergie potentielle par atome de la particule lors de la réduction de température de 300 à 50 K en 200 ps. La seconde partie de la courbe représente la relaxation à cette même température pendant les 200 picosecondes suivantes.

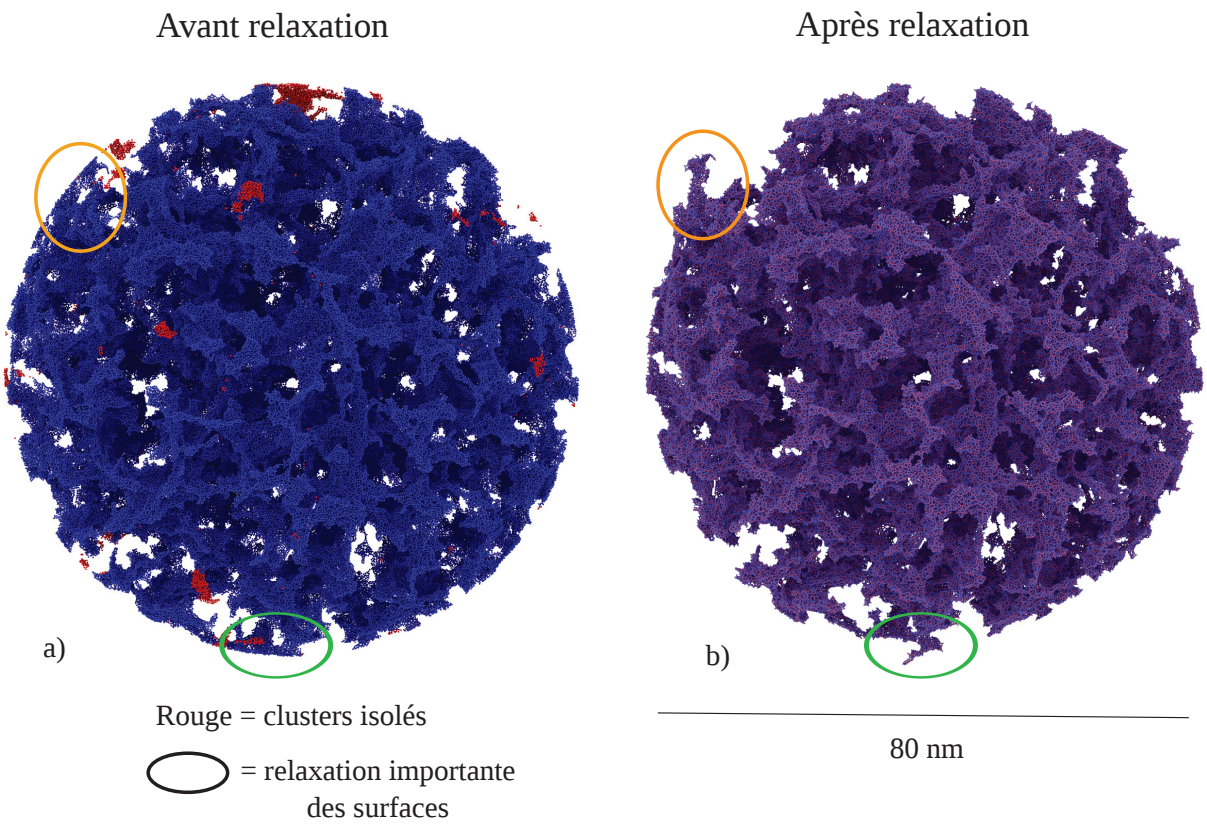


FIGURE 5.7 – Particule secondaire générée en dynamique moléculaire avant et après toutes les étapes de relaxation. Les clusters de silice isolés de la structure principale sont en rouge sur l'image a). L'image b) représente la particule après suppression de ces clusters et après la relaxation à 50 K. La particule est prête pour l'essai d'indentation.

juste avant la compression (après toutes les relaxations). Dans le premier cas (image a)), la particule possède une surface extérieure parfaitement sphérique. Des clusters isolés n'appartenant pas à la particule sont présents en surface. Leur présence peut être gênante s'ils se trouvent au niveau des surfaces de contact avec les indenteurs. L'image b) sur la figure 5.7 montre la particule après suppression des clusters en surface. La relaxation en température a permis de réorganiser la surface extérieure de la particule. Certains brins de silice (entourés sur la figure 5.7) adoptent un angle différent par rapport à l'état précédent. On peut les considérer comme des bras ballants (ou 'dangling masses' comme proposé par Ma et al. [41]). En effet, extraire la particule secondaire de l'échantillon bulk de 80 nm implique que ces bras ballants, qui étaient initialement à l'intérieur d'une structure solide, sont soumis à de nouveaux effets de surface après découpe de la sphère. La relaxation de la particule a pour conséquence de modifier la position relative de ces brins de silice en surface.

La rugosité (de la surface extérieure) est assez importante. Elle est la conséquence du nombre élevé de pores en surface, de la suppression des particules isolées et de la relaxation de bras

ballants de silice. La structure de la particule est extrêmement poreuse (90% de porosité) avec une porosité ouverte et interconnectée. La taille relative élevée de ces porosités par rapport à la particule et la grande rugosité de la surface conduit à une configuration locale sous l'indenteur très différente d'un point à l'autre de la surface. On peut donc s'attendre à ce que le choix de la position des deux indenteurs influence le comportement mécanique lors des premiers pourcents de déformation.

5.3.2 Indentation simple effet

Un premier essai de compression avec un seul plan mobile (indenteur supérieur) est réalisé à une vitesse de déformation de 10^8 s^{-1}. La courbe force/déplacement correspondant à l'indenteur mobile est présentée sur la figure 5.8. Un second essai à 10^7 s^{-1} est également présenté sur la figure 5.8. Pour cet essai, l'évolution des deux forces (indenteurs supérieur et inférieur) est montrée. Un déplacement de seulement 10 nm a été appliqué pour cette seconde vitesse de déformation car un essai complet demanderait un temps de calcul trop important (un déplacement de 10 nm à 10^7 s^{-1} nécessite 15 jours de calcul en parallèle sur 128 processeurs).

La courbe de force présente un point d'inflexion à environ 15 nm de déplacement sur l'essai à 10^8 s^{-1}. Ce changement de courbure apparait aussi sur la force de l'indenteur supérieur lors de l'essai à 10^7 s^{-1} mais pour une indentation plus faible. Ce phénomène est lié à l'asymétrie des forces exercées sur la particule par les deux indenteurs et à la configuration locale de la surface différente pour les deux indenteurs. On remarque que la valeur du déplacement au point

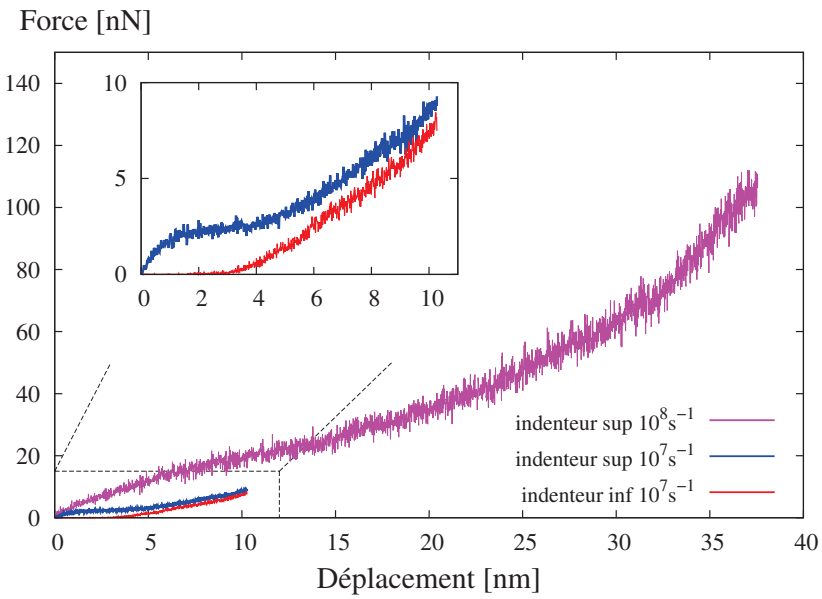


FIGURE 5.8 – Courbes force/déplacement des essais de compression à un seul plan mobile sur la particule secondaire. Les vitesses de déformation sont de 10^8 s^{-1} et 10^7 s^{-1} .

d'inflexion sur l'essai à 10^7 s^{-1} correspond au déplacement à partir duquel l'indenteur inférieur commence à exercer une force sur la particule. Cette valeur de déplacement est plus petite pour la vitesse 10^7 s^{-1} (3-4 nm) que pour 10^8 s^{-1} (15 nm). L'asymétrie de l'essai de compression est donc dépendante de la vitesse de déformation. La valeur de la force avant le changement de courbure correspond donc à une de mise en place de l'échantillon entre les deux indenteurs. L'amplitude de cette première phase dépend de la vitesse de déplacement imposé à l'indenteur.

Afin de mieux comprendre l'influence de la vitesse de déformation sur ces résultats, les vecteurs de déplacement des atomes ont été calculés entre l'instant initial et celui qui correspond à un déplacement de l'indenteur de 8 nm (Fig. 5.9). La couleur violette correspond à la silice, le blanc aux pores et le jaune aux vecteurs de déplacement. On remarque qu'à la vitesse de déformation de 10^8 s^{-1}, les atomes qui se sont déplacés sont principalement localisés près de la surface de contact avec l'indenteur mobile. À l'inverse pour une vitesse de 10^7 s^{-1}, le déplacement des atomes est réparti de manière plus homogène sur la totalité de la particule. Le

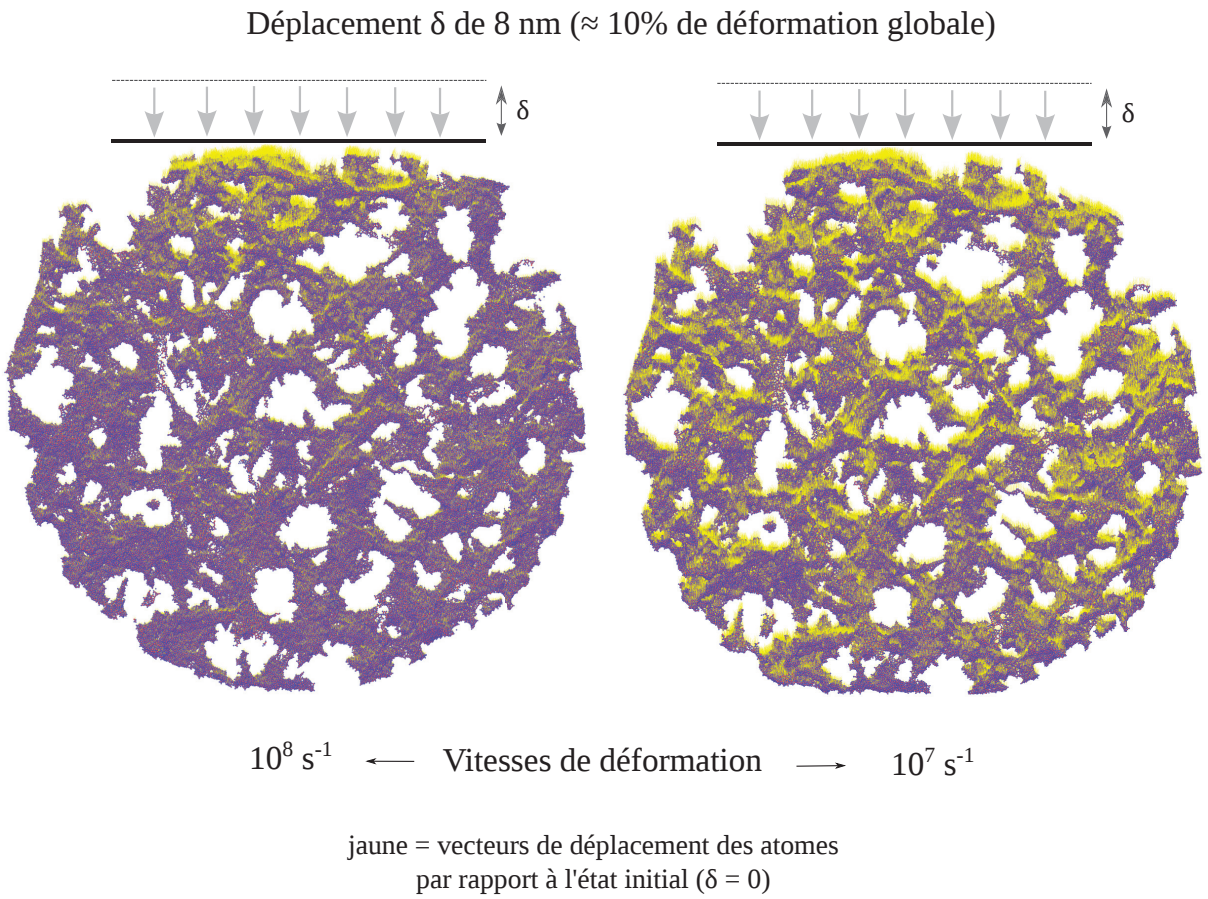


FIGURE 5.9 – Vecteurs de déplacement des atomes calculés sur une coupe d'épaisseur 20 nm entre l'instant initial et après un déplacement de l'indenteur de 8 nm pour les deux vitesses de déformation (10^8 s^{-1} et 10^7 s^{-1}). Essai à un plan mobile.

phénomène observé pour la plus petite vitesse de déformation est un déplacement de corps rigide (de la particule entière) selon l'axe de sollicitation. Lors des premiers nanomètres de déplacement, la particule est déplacée dans la direction normale au plan pour se positionner entre les deux indenteurs. Une vitesse de déformation trop élevée comme 10^8 s^{-1} n'est pas suffisamment lente pour une transmission des forces à partir de la surface de contact. Cela résulte en un essai de compression asymétrique entre les indenteurs supérieur et inférieur.

Comme au chapitre précédent, une de nos préoccupations pour ces simulations, est d'assurer que nous nous plaçons au plus près des conditions quasi-statique. Et comme au chapitre précédent, la porosité importante de la nanoparticule ($\approx$ 90%) est un obstacle.

5.3.3 Indentation double effet

Pour l'essai à double effet (section 5.2), la vitesse de déplacement des indenteurs est divisée par deux comparée à l'essai précédent afin de conserver les mêmes vitesses de déformation pour l'échantillon que constitue la particule secondaire. Sur la figure 5.10 sont tracées les courbes force / déplacement correspondant aux deux indenteurs pour les deux vitesses de déformation (10^8 s^{-1} et 10^7 s^{-1}).

Commençons par commenter la courbe correspondant à 10^8 s^{-1} par rapport aux résultats de l'indentation simple effet. L'évolution des forces exercées sur la particules par les deux plans est toujours asymétrique pour les petits déplacements (<4 nm). Cependant, la valeur du déplacement pour le point d'inflexion, observé également sur les essais simple effet, a légèrement diminué. Celui-ci apparait à 2 nm pour l'essai double à 10^8 s^{-1} contre 3-4 nm pour l'indentation simple effet à 10^7 s^{-1}. L'asymétrie des deux courbes disparait à partir de 4 nm de déplacement alors que ce n'était toujours pas le cas à 10 nm de déplacement pour l'essai simple effet à 10^7 s^{-1}. L'indentation double effet présente donc l'avantage de diminuer l'amplitude de la phase de réarrangement de la particule en imposant un déplacement identique aux deux indenteurs. Par ailleurs, pour une même vitesse de déformation, la vitesse de déplacement des plans mobiles est divisée par deux. Au niveau des surfaces de contact, les atomes subissent une vitesse de déplacement plus lente ce qui favorise la transmission des forces par rapport à l'indentation simple effet.

L'asymétrie résiduelle des forces est liée à la géométrie complexe de la particule au niveau des surfaces de contact. En effet sur la figure 5.10, plusieurs bras ballants dirigés vers l'extérieur sont présents en surface de la particule relaxée. L'observation des essais a effectivement montré que l'indenteur inférieur se trouve en dessous de l'un de ces bras. Les premiers nanomètres de déplacement de l'indenteur inférieur consiste à replier ce bras et la force ressentie est donc extrêmement faible. Pendant ce temps, l'indenteur supérieur qui possède une surface de contact plus importante avec la particule applique une force légèrement supérieure et tend à mettre en place la particule entre les deux indenteurs.

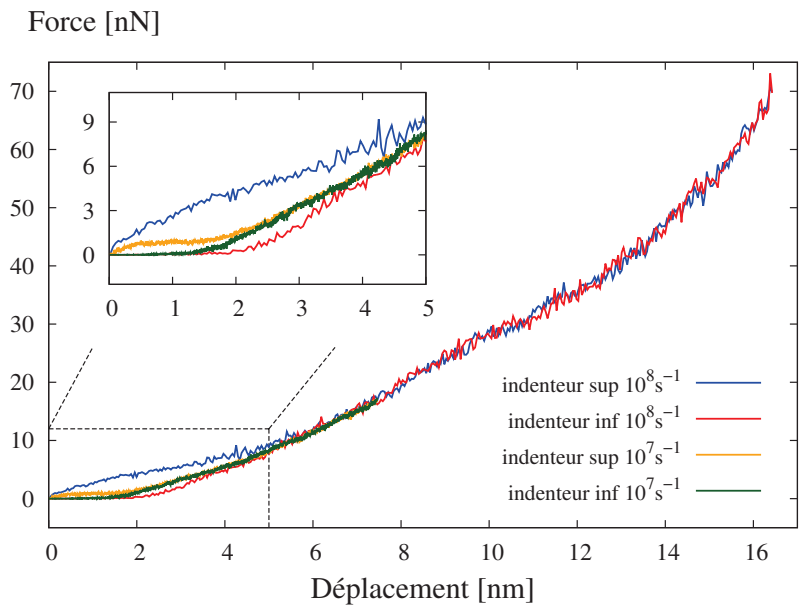


FIGURE 5.10 – Courbes force/déplacement des essais de compression à double effet sur la particule secondaire. Les vitesses de déformation sont de 10^8 s^{-1} et 10^7 s^{-1}.

À 10^7 s^{-1}, l'asymétrie des forces a fortement diminué. Il y a toujours un léger point d'inflexion mais celui-ci tend à disparaitre lorsque la vitesse de déformation diminue. D'après les différentes courbes de la figure 5.10, la vitesse de déformation influe toujours sur la mise en place de l'échantillon à cause de l'asymétrie des surfaces de contact. Cependant, les forces de l'indentation double effet à 10^7 s^{-1} peuvent raisonnablement être considérées comme symétriques. Ces résultats se rapprochent le plus de la quasi-staticité. La moyenne des deux forces à 10^7 s^{-1} sera utilisée pour obtenir la loi de comportement de la particule secondaire.

5.3.4 Loi de comportement

Afin d'obtenir l'information nécessaire pour un changement d'échelle, les courbes force / déplacement obtenues à partir de l'essai d'indentation double effet à 10^7 s^{-1} sont comparées aux modèles disponibles dans la littérature. Suivant le ou les mécanismes de déformation sous l'indenteur, plusieurs modèles de comportement ont été proposés pour décrire l'évolution de la force normale avec l'indentation, δ, pour une sphère indentée par un plan. Lorsque la déformation est purement élastique et que les phénomènes d'adhésion peuvent être négligés, la loi de Hertz [144] s'applique :

$$F_{Hertz} = \frac{4}{3} \frac{E}{1-\nu^2} R^{1/2} \delta^{3/2} \tag{5.4}$$

où F_{hertz} est la force, E le module d'Young, R le rayon de la particule et δ l'indentation imposée par le déplacement. Il est difficile d'assurer que la déformation de la sphère poreuse s'effectue

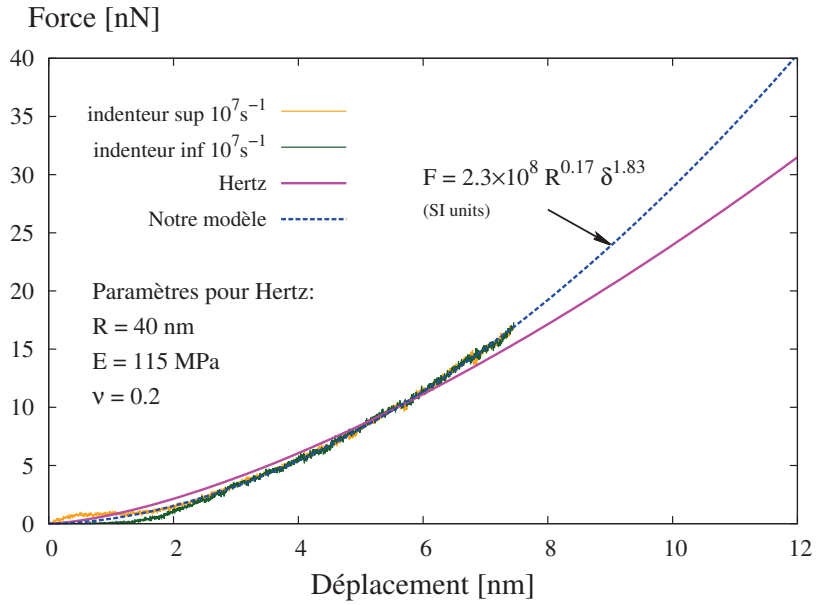


FIGURE 5.11 – Comparaison des courbes force/déplacement de l'essai à deux plans mobiles à 10^7 s^{-1} avec le modèle de Hertz. Dans ce modèle de Hertz, le rayon de la particule est de 40 nm et les module d'Young (115 MPa) et coefficient de poisson (0.2) sont obtenus à partir des résultats du chapitre 4 (échantillon de 80 nm, densité 250 $kg.m^{-3}$).

de manière élastique. Nous n'avons pas procédé à une décharge élastique sur cette essai. Nous pouvons même soupçonner que sous l'indenteur, des phénomènes plastiques (endommagement et rupture de brins) ont lieu. Néanmoins, il est intéressant en première intention, de comparer la loi de Hertz avec nos résultats de simulation.

Le rayon de la particule R est approximé à 40 nm. La rugosité extrême de la particule ne permet pas de calculer un rayon exact mais celui utilisé pour la découpe reste une bonne approximation. Le module d'Young est directement obtenu à partir des résultats du chapitre 4. En effet, la sphère a été extraite de l'échantillon de 80 nm à une densité de 250 $kg.m^{-3}$. La valeur du module d'Young correspondant à l'essai en compression est de 115 MPa. C'est cette valeur qui est utilisée dans le modèle de Hertz (Eq (5.4)). Le coefficient de poisson est également tiré de l'essai en compression du chapitre 4, sa valeur est de 0.2. La comparaison des forces sur la figure 5.11 indique que le modèle de Hertz prédit relativement bien la force des indenteurs sur la particule jusqu'à 5-6 nm de déplacement, ce qui est assez surprenant pour des déformations relativement élevées. Cette remarque sera discutée plus en détail dans la sous-section suivante.

Lorsque les mécanismes de déformation sous l'indenteur font intervenir à la fois élasticité et plasticité, la littérature sur l'indentation propose des lois de la forme [148, 149, 150, 151] :

$$F = KR^{(2-m)}\delta^m \tag{5.5}$$

où K est une constante qui a les unités d'une contrainte et ne dépend pas de la taille de

l'objet indenté, R est le rayon de la particule secondaire et δ est l'indentation. Nous reprenons cette forme générale pour proposer une loi d'indentation de la particule secondaire ajustée à nos simulations de dynamique moléculaire à partir de la moyenne des forces issues des deux indenteurs. Cette loi phénoménologique s'écrit :

$$F = 2.3 \times 10^8 \ R^{0.17} \ \delta^{1.83} \tag{5.6}$$

Toutes les unités de cette loi sont en SI. L'exposant de l'indentation est de 1.83. Le préfacteur a les dimensions d'une contrainte. Mais celle-ci n'a aucune signification physique particulière.

5.4 Discussion et conclusion

D'après la figure 5.11, la force exercée par les indenteurs sur la particule est relativement bien décrite par un modèle de Hertz jusqu'à 5-6 nm de déplacement. Cela est assez surprenant puisque ce modèle s'applique pour des particules qui se déforment élastiquement. Il est donc valide pour des petits déplacements dans le meilleur des cas. Pour notre particule secondaire, 6 nm de déplacement représente 15% du rayon de la particule ce qui n'est pas négligeable. D'autant plus que le comportement en compression a montré un domaine élastique très réduit dans les résultats du chapitre 4. Sun et al. [23, 152] ont étudié la mise en contact de particules de silice cristalline. Après avoir pris la précaution de soustraire les intéractions Van der Waals et répulsion de Born entre les deux particules lors de l'absence de contact, ces auteurs ont obtenu une cohérence avec le modèle de Hertz jusqu'à des déplacements représentant 25% du rayon de leurs particules (rayon de 4.12 nm pour la plus grande). Leurs résultats montrent qu'au delà de cette valeur, des modèles comme JKR [145] ou DMT [146] contenant un terme d'adhésion dépendant de l'énergie de surface des particules, permettent de décrire les forces au delà du domaine valide pour Hertz. Bien que ce domaine soit anormalement étendu pour les résultats de Sun et al. [23, 152], il y a également une différence fondamentale entre la nature de leurs particules et celle de nos simulations. En effet leurs simulations concernent des particules denses cristallines alors que les nôtres sont amorphes ultraporeuses à caractère fractal.

Outre la porosité très élevée de la particule, l'une de ses principales caractéristiques est la fractalité du réseau qui la compose. Lors des premiers nanomètres de déplacement, l'indenteur est mis en contact avec une surface à dimension fractale très rugueuse. Via des simulations en Méthode des Intégrales aux Frontières (Boundary Elements Method), Pohrt et al.[153] ont étudié l'indentation de particules à surface rugueuse et auto-affine, c'est à dire qu'il existe une transformation anisotrope par laquelle leur image est invariante (fractalité). Leurs résultats montrent que la rigidité du contact est dominée par l'aspect fractal pour des petites valeurs d'indentation puis transite vers un modèle hertzien pour des taux d'indentation plus élevés. Les particules de Pohrt et al.[153] sont rugueuses mais elles sont également denses. Cela parait assez logique qu'une fois le régime dominé par la fractalité de la surface est passé, celui-ci tende vers

le modèle de Hertz. Concernant nos résultats, la légère déviation par rapport à Hertz lors des premiers nanomètres de déplacement pourrait être également liée la dominance du caractère fractal.

Yin et al.[154] ont mis en contact deux surfaces à dimension fractale. Leurs résultats indiquent que les aspérités présentes aux surfaces de contact se déforment plastiquement et que leur comportement, dépendant des propriétés du matériau, peut être décrit par un modèle JKR (comprenant un terme adhésif). Ces aspérités qu'ils décrivent correspondent à nos bras ballants observés en surface de la particule secondaire. Il sera nécessaire pour une future étude de simuler la mise en contact de la particule secondaire avec un plan constitué de silice afin de prendre en compte ces effets d'adhésion. La nature du plan (dense ou poreux) aura aussi un impact sur le comportement lors de la mise en contact. Il sera alors intéressant de comparer ces résultats avec les modèles JKR et DMT et les résultats de Sun et al. [23], Porht et al. [153] et Yin et al. [154]. L'énergie de surface joue un rôle important dans ces modèles. La comparaison des résultats de simulation aux expressions proposées permettrait de remonter à cette valeur d'énergie de surface, par ailleurs calculée dans le chapitre 3.

L'exposant m de la loi d'indentation (Eq. (5.6)) est supérieur (1.83) à celui de la loi de Hertz (1.5). Lorsque la plasticité est le seul mécanisme pris en compte, l'équation (5.5) s'écrit sous la forme :

$$F = KR^{\left(1-\frac{n}{2}\right)}\delta^{\left(1+\frac{n}{2}\right)} \tag{5.7}$$

où n est l'exposant de la loi d'écrouissage du matériau (loi d'Hollomon) :

$$\sigma = \sigma_0 \epsilon^n \tag{5.8}$$

où σ est la contrainte pour un essai uniaxial et σ_0 une constante. L'ajustement proposé ici conduit à un exposant d'écrouissage n de 1.66. Il est évidemment difficile de discriminer élasticité et plasticité pour un matériaux aussi poreux que celui de la particule mais cet exposant d'écrouissage élevé pour des déformations importantes est cohérent avec les résultats obtenus sur la boite périodique (fig. 1.21 du chapitre précédent). En particulier, il est cohérent avec la densification du matériau constitutif de la particule qui a été observée au chapitre précédent. L'intérêt de la loi (5.6) est donc essentiellement de proposer pour les simulations à l'échelle supérieure une loi phénoménologique simple qui rende compte des différents mécanismes rencontrés lors de l'indentation de la particule secondaire.

Les modèles multi-échelles peuvent s'appuyer loi phénoménologique pour l'indentation de la particule secondaire. Bien que ces résultats méritent encore d'être approfondis, ils ouvrent des perspectives pour les modèles multi-échelles impliquant la dynamique particulaire (DEM). Le comportement mécanique à travers les échelles pourra être étudié plus finement afin de faire un lien continu entre l'échelle nanométrique et macroscopique. A l'heure actuelle, ces simulations en dynamique moléculaire de compression de particules secondaires d'aérogels constituent une réelle avancée par rapport à l'état de l'art. Des perspectives intéressantes concernant l'étude du

comportement de cette particule en dynamique moléculaire s'ouvrent également. En effet, des surfactants peuvent potentiellement être ajoutés en surface afin d'observer leur influence sur la densification de la particule. Des effets de taille peuvent également être étudiés et discutés afin d'alimenter les modèles multi-échelles impliquant des particules de tailles différentes.

Conclusion générale

Cette thèse qui a pour motivation l'étude des propriétés mécaniques des aérogels de silice à l'échelle nanométrique a permis la mise en place d'une stratégie d'approche scientifique articulée autour de trois axes principaux : la transférabilité d'un potentiel interatomique [10] pour les surfaces de silice amorphe, le comportement mécanique du réseau nanoporeux et la loi de comportement de la particule élémentaire du réseau mésoporeux des aérogels de silice.

Le premier verrou à lever est de trouver un potentiel interatomique qui permette de correctement reproduire les surfaces de silice amorphes tout en optimisant le temps de calcul. Le choix du potentiel BKS [13] est motivé par la littérature. Ce simple potentiel de paire a déjà prouvé son efficacité quant à l'étude du comportement plastique de la silice amorphe dense [63] et également concernant la reproduction des propriétés statiques et dynamiques des surfaces amorphes [79]. Les interactions électrostatiques ($\propto \frac{1}{r}$) présentes dans ce potentiel empirique nécessitent d'être calculées sur de longues distances et augmentent considérablement le temps de calcul. La troncation de ces interactions par la méthode de Wolf [10] présente l'opportunité de s'affranchir des longues-distances. Cependant, il faut démontrer que cette troncation n'affecte pas les propriétés de surface du BKS original. Ce dernier point est important lorsque l'on veut modéliser un matériau qui possède plus de 90% de porosité. Des agrégats sphériques en température ont été étudiés et montrent la même structure en surface avec ou sans troncation. La principale différence entre le potentiel tronqué et l'original est la distribution de rings légèrement shiftée vers des rings plus petits pour le Wolf BKS. Cela se traduit par une légère augmentation de la rigidité des surfaces avec le potentiel tronqué. Les énergies de surface obtenues avec le potentiel Wolf BKS sont également en bon accord avec les valeurs expérimentales. On a pu donc en conclure que la troncation des interactions coulombiennes n'impacte pas de manière significative les propriétés de surface du BKS original. L'utilisation du Wolf BKS est validée pour la génération de silices nanoporeuses, l'optimisation du temps de calcul est ensuite utilisée pour générer des systèmes nanoporeux suffisamment volumineux pour une caractérisation mécanique correcte.

Des structures nanoporeuses de silice à dimension fractale sont générées avec le potentiel Wolf BKS. Des échantillons allant de 20^3 nm^3 à 100^3 nm^3 à une densité de 250 kg.m^{-3} sont étudiés. La caractérisation structurale en terme de dimension fractale et distribution en taille des pores montre des résultats cohérents par rapport aux valeurs expérimentales. C'est même la première

fois que des simulations en dynamique moléculaire fournissent des distributions en taille des pores de l'ordre de la dizaine de nanomètres, comparables à celles observées expérimentalement. Les premiers essais mécaniques de traction à état de contrainte uniaxial montrent une forte influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique. L'élasticité est aussi dépendante de cette vitesse de déformation et nécessite des vitesses inférieures ou égales à 10^8 s^{-1} afin d'éliminer les effets inertiels dépendant du temps. Des tests de traction uniaxiale effectués sur tous les volumes générés ont également permis de mettre en évidence un effet de taille de la boite de simulation sur la dispersion du module élastique mesuré dans les trois directions de l'espace. Les échantillons qui conduisent aux résultats les moins dispersés peuvent être considérés comme des volumes représentatifs. Ils sont les plus volumineux et contiennent plusieurs millions d'atomes. Cela justifie pleinement l'utilisation d'un potentiel optimisé en temps de calcul.

Les résultats montrent également que la loi puissance du module élastique en fonction de la densité est correctement reproduite par le réseau nanoporeux des aérogels de silice. L'exposant de la loi puissance est en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Des essais à plus grandes déformations mettent en évidence une forte asymétrie du comportement mécanique entre traction et compression. Le module élastique de 159 MPa à 250 $kg.m^{-3}$ est plus élevé en traction qu'en compression (115 MPa) à la même densité. De la déformation plastique est également observée dès les premiers pourcents de déformation en compression, ce qui n'est pas le cas en traction. Il est donc sans doute plus correct de parler d'un module de rigidité en compression que d'un réel module élastique. Les tensions de surface élevées dans ces matériaux nanoporeux favorisent la compression et tendent à densifier le système. Lors des essais de traction à grandes déformations, le principal mécanisme de déformation observé est la rupture des ponts de silice. Le comportement mécanique exhibe également une ductilité surprenante pour des matériaux avec un taux si élevé de porosité. Il faudrait néanmoins diminuer encore les vitesses de déformation pour confirmer ou non ce caractère ductile. Le dernier résultat concernant le réseau nanoporeux en conditions aux limites périodiques est la loi puissance observée sur la contrainte max des échantillons en fonction de leur volume. Cette loi puissance permet potentiellement de prédire la valeur de la contrainte max pour des échantillons plus volumineux, difficilement atteignables par des simulations en dynamique moléculaire.

La dernière partie de la thèse s'est focalisée sur l'étude du comportement mécanique de la particule secondaire. Celle-ci possède un rayon de 80 nm et est extraite de l'échantillon de même taille. Une loi de comportement est tirée de l'indentation de la particule secondaire par un plan rigide et impénétrable. Bien que la force exercée sur la particule soit comparable au modèle de Hertz, il est peu probable qu'elle se déforme élastiquement (condition intrinsèque au modèle de Hertz). Le principal mécanisme de déformation observé est la densification de la particule. Cet essai de nanocompression de la particule amorphe nanoporeuse (90% de porosité) en dynamique moléculaire est difficile à comparer avec les résultats de la littérature. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'essais comparables pour des simulations atomistiques. C'est pourquoi la loi de

comportement extraite de ces résultats constitue une première approche importante pour une transition multi-échelle impliquant des simulations en Discrete Element Method.

Ces simulations ouvrent des perspectives intéressantes pour des études ultérieures tant en dynamique moléculaire qu'en modélisation multi-échelle et expériences en laboratoire. En effet, l'introduction d'un surfactant en surface permettrait d'étudier l'influence de sa concentration volumique sur le comportement mécanique des aérogels. Une telle étude en dynamique moléculaire pourrait être comparée aux résultats de cette thèse et améliorer la compréhension de l'asymétrie traction/compression observée dans nos simulations. Une autre perspective consisterait modéliser la structure des aérogels de silice à l'échelle mésoscopique via des simulations en Discrete Element Method. Chaque particule élémentaire de ce modèle représenterait la particule secondaire étudiée dans cette thèse (chapitre 5). La loi de comportement de cette particule figurant parmi les résultats de cette thèse serait injectée dans le modèle à l'échelle mésoscopique. Il s'agira de compléter la loi obtenue ici pour un chargement normal par des simulations pour lesquelles deux demi-particules en contact sont soumis à un cisaillement ou à une torsion. Ce modèle multi-échelle permettra d'étudier le comportement mécanique des aérogels de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique. Une dernière perspective serait de réaliser expérimentalement des essais de compression de particules secondaires dont la taille approxime la centaine de nanomètres sous microscope électronique. De tels essais pourront être comparés à nos résultats issus de simulations atomistiques.

Beaucoup d'auteurs dans la littérature se sont confrontés aux limites de la dynamique moléculaire en échelle de temps et d'espace pour l'étude des propriétés thermo-mécaniques des aérogels de silice [14, 17, 66, 69]. Certains ont même privilégié des modèles Coarse-Grained [70, 9] à l'échelle nanométrique afin de contourner ces limites. Les résultats de cette thèse proposent une base solide pour continuer à étudier et à améliorer notre compréhension du comportement mécanique des aérogels de silice à l'échelle nanométrique via des simulations atomistiques.

Références bibliographiques

[1] Noémie Diascorn. *Élaboration et caractérisation d'aérogels superisolants thermiques hybrides à base de silice et de polyuréthane.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.

[2] A Feinle, MS Elsaesser, and N Hüsing. Sol–gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity. *Chemical Society Reviews*, 2016.

[3] Jean PHALIPPOU and Laurent KOCON. Elaboration des gels et des aérogels. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, (J2230), 2004.

[4] L Roiban, G Foray, Q Rong, A Perret, D Ihiawakrim, K Masenelli-Varlot, E Maire, and B Yrieix. Advanced three dimensional characterization of silica-based ultraporous materials. *RSC Advances*, 6(13) :10625–10632, 2016.

[5] Yasmine MASMOUDI. *étude du séchage au CO2 supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolithiques.* PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2006.

[6] Thierry Woignier, Juan Primera, Adil Alaoui, Pascal Etienne, Florence Despestis, and Sylvie Calas-Etienne. Mechanical properties and brittle behavior of silica aerogels. *Gels*, 1(2) :256–275, 2015.

[7] Joanna CH Wong, Hicret Kaymak, Samuel Brunner, and Matthias M Koebel. Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes. *Microporous and mesoporous materials*, 183 :23–29, 2014.

[8] Michel Perez. Hdr, approche multi-échelle de la précipitation. 2007.

[9] Carlos A Ferreiro-Rangel and Lev D Gelb. Computational study of uniaxial deformations in silica aerogel using a coarse-grained model. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(27) :8640–8650, 2015.

[10] Antoine Carré, Ludovic Berthier, Jürgen Horbach, Simona Ispas, and Walter Kob. Amorphous silica modeled with truncated and screened coulomb interactions : A molecular dynamics simulation study. *The Journal of chemical physics*, 127(11) :114512, 2007.

[11] Nikita S Shcheblanov, Boris Mantisi, Paolo Umari, and Anne Tanguy. Detailed analysis of plastic shear in the raman spectra of sio 2 glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428 :6–19, 2015.

[12] John AW Harkless, Dorothea K Stillinger, and Frank H Stillinger. Structures and energies of sio2 clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(4) :1098–1103, 1996.

[13] BWH Van Beest, GJ Kramer, and RA Van Santen. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Physical Review Letters*, 64(16) :1955, 1990.

[14] John S Rivas Murillo, Martina E Bachlechner, Fritz A Campo, and Ever J Barbero. Structure and mechanical properties of silica aerogels and xerogels modeled by molecular dynamics simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(25) :1325–1331, 2010.

[15] T Woignier, J Reynes, A Hafidi Alaoui, I Beurroies, and J Phalippou. Different kinds of structure in aerogels : relationships with the mechanical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 241(1) :45–52, 1998.

[16] T Woignier, J Pelous, J Phalippou, R Vacher, and E Courtens. Elastic properties of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 95 :1197–1202, 1987.

[17] Jincheng Lei, Zishun Liu, Jingjie Yeo, and Teng Yong Ng. Determination of the young's modulus of silica aerogels–an analytical–numerical approach. *Soft Matter*, 9(47) :11367–11373, 2013.

[18] John Kieffer and C Austen Angell. Generation of fractal structures by negative pressure rupturing of sio 2 glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 106(1) :336–342, 1988.

[19] T Woignier, J Phalippou, R Vacher, J Pelous, and E Courtens. Different kinds of fractal structures in silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121(1) :198–201, 1990.

[20] Junhang Luo, Jiangwei Wang, Erik Bitzek, Jian Yu Huang, He Zheng, Limin Tong, Qing Yang, Ju Li, and Scott X Mao. Size-dependent brittle-to-ductile transition in silica glass nanofibers. *Nano letters*, 2015.

[21] P Vashishta, Rajiv K Kalia, José P Rino, and Ingvar Ebbsjö. Interaction potential for sio 2 : a molecular-dynamics study of structural correlations. *Physical Review B*, 41(17) :12197, 1990.

[22] WW Gerberich, WM Mook, CR Perrey, CB Carter, MI Baskes, R Mukherjee, A Gidwani, J Heberlein, PH McMurry, and SL Girshick. Superhard silicon nanospheres. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51(6) :979–992, 2003.

[23] Weifu Sun, Qinghua Zeng, Aibing Yu, and Kevin Kendall. Calculation of normal contact forces between silica nanospheres. *Langmuir*, 29(25) :7825–7837, 2013.

[24] William Sisson, Constant van Aerschot, Christian Kornevall, Roger Cowe, Didier Bridoux, Thierry Braine Bonnaire, and James Fritz. Energy efficiency in buildings : Transforming the market. *Switzerland : World Business Council for Sustainable Development (WBCSD*, 2009.

[25] Griet Verbeeck and Hugo Hens. Energy savings in retrofitted dwellings : economically viable ? *Energy and buildings*, 37(7) :747–754, 2005.

[26] P Enkvist, Tomas Nauclér, and Jerker Rosander. A cost curve for greenhouse gas reduction. *McKinsey Quarterly*, 1 :34, 2007.

[27] Ralf Schüle, Vera Aydin, Jonas Fischer, Thomas Madry, Stefan Thomas, Daniel Becker, Nikolas Bader, and Christiane Egger. Improving and implementing national energy efficiency strategies in the eu framework : findings from energy efficiency watch ii analyses. 2013.

[28] SS Kistler. Coherent expanded-aerogels. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(1) :52–64, 1932.

[29] DM Smith, GW Scherer, and JM Anderson. Shrinkage during drying of silica gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188(3) :191–206, 1995.

[30] Gerd Brunner. *Gas extraction : an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*, volume 4. Springer Science & Business Media, 2013.

[31] Anouk Perret. *Méthodologie de caractérisation microstructurale 3D de matériaux poreux structurés pour la thermique*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2015.

[32] Arnaud Rigacci, Mari-Ann Einarsrud, Elin Nilsen, René Pirard, Françoise Ehrburger-Dolle, and Bruno Chevalier. Improvement of the silica aerogel strengthening process for scaling-up monolithic tile production. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350 :196–201, 2004.

[33] Arnaud Rigacci. Hdr, matériaux de type aérogels pour l'énergétique. 2008.

[34] Hajime Tamon, Tsuneyuki Sone, and Morio Okazaki. Control of mesoporous structure of silica aerogel prepared from tmos. *Journal of colloid and interface science*, 188(1) :162–167, 1997.

[35] SQ Zeng, AJ Hunt, W Cao, and R Greif. Pore size distribution and apparent gas thermal conductivity of silica aerogel. *Journal of heat transfer*, 116(3) :756–759, 1994.

[36] Ok-Joo Lee, Kun-Hong Lee, Tae Jin Yim, Sun Young Kim, and Ki-Pung Yoo. Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 298(2) :287–292, 2002.

[37] Adrian Bejan. *Convection heat transfer*. John wiley & sons, 2013.

[38] Catherine LANGLAIS and Sorïn KLARSFELD. Isolation thermique à température ambiante. bases physiques. *Techniques de l'ingénieur. Génie énergétique*, (BE9859), 2004.

[39] Martin Knudsen. The law of the molecular flow and viscosity of gases moving through tubes. *Ann. Phys*, 28(1) :7, 1909.

[40] Jochen FRICKE, E Hümmer, H-J Morper, and P Scheuerpflug. Thermal properties of silica aerogels. *Le Journal de Physique Colloques*, 50(C4) :C4–87, 1989.

[41] Hang-Shing Ma, Anthony P Roberts, Jean-H Prévost, Rémi Jullien, and George W Scherer. Mechanical structure–property relationship of aerogels. *Journal of non-crystalline solids*, 277(2) :127–141, 2000.

[42] Adil Hafidi Alaoui, Thierry Woignier, George W Scherer, and Jean Phalippou. Comparison between flexural and uniaxial compression tests to measure the elastic modulus of silica aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(40) :4556–4561, 2008.

[43] T Woignier and J Phalippou. Scaling law variation of the mechanical properties of silica aerogels. *Le Journal de Physique Colloques*, 50(C4) :C4–179, 1989.

[44] Lorna J Gibson and Michael F Ashby. *Cellular solids : structure and properties*. Cambridge university press, 1999.

[45] Kelly E Parmenter and Frederick Milstein. Mechanical properties of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 223(3) :179–189, 1998.

[46] Michel A Aegerter, Nicholas Leventis, and Matthias M Koebel. *Aerogels handbook*. Springer Science & Business Media, 2011.

[47] SO Kucheyev, M Stadermann, SJ Shin, JH Satcher, SA Gammon, SA Letts, T Van Buuren, and AV Hamza. Super-compressibility of ultralow-density nanoporous silica. *Advanced Materials*, 24(6) :776–780, 2012.

[48] Warren J. Hehre. *Ab initio molecular orbital theory*. Wiley-Interscience, 1986.

[49] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 117(1) :1–19, 1995.

[50] Daan Frenkel and Berend Smit. Understanding molecular simulations : from algorithms to applications. *Academic, San Diego*, 1996.

[51] Mark E Tuckerman and Glenn J Martyna. Understanding modern molecular dynamics : techniques and applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(2) :159–178, 2000.

[52] Loup Verlet. Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1) :98, 1967.

[53] William C Swope, Hans C Andersen, Peter H Berens, and Kent 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. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1) :637–649, 1982.

[54] Jean-Pierre Hansen and Ian R McDonald. *Theory of simple liquids*. Elsevier, 1990.

[55] Antoine Carré. *Développement de potentiel empiriques pour la silice amorphe*. PhD thesis, Montpellier 2, 2007.

[56] Richard J Sadus. *Molecular simulation of fluids : theory, algorithms, and object-orientation.* Elsevier, 2002.

[57] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52 :255–268, 1984.

[58] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1) :511–519, 1984.

[59] Michele Parrinello and Aneesur Rahman. Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, 52(12) :7182–7190, 1981.

[60] John Edward Jones. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 106, pages 463–477. The Royal Society, 1924.

[61] Shinji Munetoh, Teruaki Motooka, Koji Moriguchi, and Akira Shintani. Interatomic potential for si–o systems using tersoff parameterization. *Computational Materials Science*, 39(2) :334–339, 2007.

[62] Jerry Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, 37(12) :6991, 1988.

[63] B Mantisi, Arnaud Tanguy, G Kermouche, and E Barthel. Atomistic response of a model silica glass under shear and pressure. *The European Physical Journal B*, 85(9) :1–13, 2012.

[64] Fenglin Yuan and Liping Huang. Molecular dynamics simulation of amorphous silica under uniaxial tension : From bulk to nanowire. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(24) :3481–3487, 2012.

[65] Krishna Muralidharan, JH Simmons, PA Deymier, and K Runge. Molecular dynamics studies of brittle fracture in vitreous silica : Review and recent progress. *Journal of non-crystalline solids*, 351(18) :1532–1542, 2005.

[66] Teng Yong Ng, Jing Jie Yeo, and ZS Liu. A molecular dynamics study of the thermal conductivity of nanoporous silica aerogel, obtained through negative pressure rupturing. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(11) :1350–1355, 2012.

[67] Sudin Bhattacharya and John Kieffer. Fractal dimensions of silica gels generated using reactive molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, 122(9) :094715, 2005.

[68] Timothy Campbell, Rajiv K Kalia, Aiichiro Nakano, Fuyuki Shimojo, Kenji Tsuruta, Priya Vashishta, and Shuji Ogata. Structural correlations and mechanical behavior in nanophase silica glasses. *Physical review letters*, 82(20) :4018, 1999.

[69] JJ Yeo, ZS Liu, and TY Ng. Enhanced thermal characterization of silica aerogels through molecular dynamics simulation. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(7) :075004, 2013.

[70] Carlos A Ferreiro-Rangel and Lev D Gelb. Investigation of the bulk modulus of silica aerogel using molecular dynamics simulations of a coarse-grained model. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(23) :7095–7105, 2013.

[71] Stephen H Garofalini. Molecular dynamics computer simulations of silica surface structure and adsorption of water molecules. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120(1) :1–12, 1990.

[72] SH Garofalini. A molecular dynamics simulation of the vitreous silica surface. *The Journal of Chemical Physics*, 78(4) :2069–2072, 1983.

[73] David A Litton and Stephen H Garofalini. Vitreous silica bulk and surface self-diffusion analysis by molecular dynamics. *Journal of non-crystalline solids*, 217(2) :250–263, 1997.

[74] SM Levine and Stephen H Garofalini. A structural analysis of the vitreous silica surface via a molecular dynamics computer simulation. *The Journal of chemical physics*, 86(5) :2997–3002, 1987.

[75] TS Mahadevan and SH Garofalini. Dissociative chemisorption of water onto silica surfaces and formation of hydronium ions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(5) :1507–1515, 2008.

[76] Glenn K Lockwood and Stephen H Garofalini. Bridging oxygen as a site for proton adsorption on the vitreous silica surface. *The Journal of chemical physics*, 131(7) :074703, 2009.

[77] Y Ma and SH Garofalini. Modified wolf electrostatic summation : Incorporating an empirical charge overlap. *Molecular Simulation*, 31(11) :739–748, 2005.

[78] M Rarivomanantsoa, P Jund, and R Jullien. Classical molecular dynamics simulations of amorphous silica surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(31) :6707, 2001.

[79] Alexandra Roder, Walter Kob, and Kurt Binder. Structure and dynamics of amorphous silica surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 114(17) :7602–7614, 2001.

[80] Davide Ceresoli, Marco Bernasconi, Simonetta Iarlori, Michele Parrinello, and Erio Tosatti. Two-membered silicon rings on the dehydroxylated surface of silica. *Physical review letters*, 84(17) :3887, 2000.

[81] O.V. Mazurin, M.V. Streltsina, and T.P. Shvaiko-shvaikovskaya. Handbook of glass data silica glass and binary silicate glasses, part a. 15, Part A, 1983.

[82] Claus Mischler, Walter Kob, and Kurt Binder. Classical and ab-initio molecular dynamic simulation of an amorphous silica surface. *Computer physics communications*, 147(1) :222–225, 2002.

[83] Chitra Rajappa, S Bhuvaneshwari Sringeri, Yashonath Subramanian, and J Gopalakrishnan. A molecular dynamics study of ambient and high pressure phases of silica : Structure and enthalpy variation with molar volume. *The Journal of chemical physics*, 140(24) :244512, 2014.

[84] William Gonçalves, Julien Morthomas, Patrice Chantrenne, Michel Perez, Geneviève Foray, and Christophe L Martin. Molecular dynamics simulations of amorphous silica surface properties with truncated coulomb interactions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 447 :1–8, 2016.

[85] Fritz London. The general theory of molecular forces. *Trans. Faraday Soc.*, 33 :8b–26, 1937.

[86] Yves Guissani and Bertrand Guillot. A numerical investigation of the liquid–vapor coexistence curve of silica. *The Journal of chemical physics*, 104(19) :7633–7644, 1996.

[87] P. P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 369(3) :253–287, 1921.

[88] Christopher J Fennell and J Daniel Gezelter. Is the ewald summation still necessary ? pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. *The Journal of chemical physics*, 124(23) :234104, 2006.

[89] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui. First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. *Physical Review Letters*, 61(7) :869–872, 1988.

[90] SK Nayak, BK Rao, SN Khanna, and P Jena. Atomic and electronic structure of neutral and charged sinom clusters. *The Journal of chemical physics*, 109(4) :1245–1250, 1998.

[91] T Schneider and E Stoll. Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. *Physical Review B*, 17(3) :1302, 1978.

[92] Herman JC Berendsen, J Pl M Postma, Wilfred F van Gunsteren, ARHJ DiNola, and JR Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8) :3684–3690, 1984.

[93] A Roder. Ph.d. thesis (university of mainz, 2000).

[94] Sébastien Le Roux and Philippe Jund. Ring statistics analysis of topological networks : New approach and application to amorphous ges 2 and sio 2 systems. *Computational Materials Science*, 49(1) :70–83, 2010.

[95] Eleftherios E Gdoutos, Ravi Agrawal, and Horacio D Espinosa. Comparison of the ewald and wolf methods for modeling electrostatic interactions in nanowires. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 84(13) :1541–1551, 2010.

[96] François Villemot, Anne Galarneau, and Benoit Coasne. Adsorption and dynamics in hierarchical metal–organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(14) :7423–7433, 2014.

[97] Matthieu Lépinay, Lucile Broussous, Christophe Licitra, François Bertin, Vincent Rouessac, André Ayral, and Benoit Coasne. Predicting adsorption on bare and modified silica surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(11) :6009–6017, 2015.

[98] Aiichiro Nakano, Lingsong Bi, Rajiv K Kalia, and Priya Vashishta. Structural correlations in porous silica : Molecular dynamics simulation on a parallel computer. *Physical review letters*, 71(1) :85, 1993.

[99] Aiichiro Nakano, Rajiv K Kalia, and Priya Vashishta. Growth of pore interfaces and roughness of fracture surfaces in porous silica : Million particle molecular-dynamics simulations. *Physical review letters*, 73(17) :2336, 1994.

[100] Nicos S Martys and Raymond D Mountain. Velocity verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions. *Physical Review E*, 59(3) :3733, 1999.

[101] David Rodney, Anne Tanguy, and Damien Vandembroucq. Modeling the mechanics of amorphous solids at different length scale and time scale. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 19(8) :083001, 2011.

[102] Dhairyashil P Mohite, Zachary J Larimore, Hongbing Lu, Joseph T Mang, Chariklia Sotiriou-Leventis, and Nicholas Leventis. Monolithic hierarchical fractal assemblies of silica nanoparticles cross-linked with polynorbornene via romp : A structure–property correlation from molecular to bulk through nano. *Chemistry of Materials*, 24(17) :3434–3448, 2012.

[103] Vincent Boulos, Vincent Fristot, Dominique Houzet, Luc Salvo, and Pierre Lhuissier. Investigating performance variations of an optimized gpu-ported granulometry algorithm. In *Design and Architectures for Signal and Image Processing (DASIP), 2012 Conference on*, pages 1–6. IEEE, 2012.

[104] Huiyang Luo, Hongbing Lu, and Nicholas Leventis. The compressive behavior of isocyanate-crosslinked silica aerogel at high strain rates. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 10(2) :83–111, 2006.

[105] Yuan-Yang Wang, Yin-Ben Gao, Yu-Han Sun, and Song-Ying Chen. Effect of preparation parameters on the texture of sio 2 aerogels. *Catalysis today*, 30(1) :171–175, 1996.

[106] A Soleimani Dorcheh and MH Abbasi. Silica aerogel ; synthesis, properties and characterization. *Journal of materials processing technology*, 199(1) :10–26, 2008.

[107] Jun-Jie Zhao, Yuan-Yuan Duan, Xiao-Dong Wang, and Bu-Xuan Wang. Experimental and analytical analyses of the thermal conductivities and high-temperature characteristics of silica aerogels based on microstructures. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(1) :015304, 2012.

[108] Arthur France-Lanord, Etienne Blandre, Tristan Albaret, Samy Merabia, David Lacroix, and Konstantinos Termentzidis. Atomistic amorphous/crystalline interface modelling for superlattices and core/shell nanowires. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(5) :055011, 2014.

[109] J Monk and D Farkas. Tension–compression asymmetry and size effects in nanocrystalline ni nanowires. *Philosophical Magazine*, 87(14-15) :2233–2244, 2007.

[110] Daniel Sopu, Alireza Foroughi, Mihai Stoica, and Jurgen Eckert. Brittle-to-ductile transition in metallic glass nanowires. *Nano letters*, 2016.

[111] SJA Koh, HP Lee, C Lu, and QH Cheng. Molecular dynamics simulation of a solid platinum nanowire under uniaxial tensile strain : Temperature and strain-rate effects. *Physical Review B*, 72(8) :085414, 2005.

[112] Lilian P Dávila, Valerie J Leppert, and Eduardo M Bringa. The mechanical behavior and nanostructure of silica nanowires via simulations. *Scripta Materialia*, 60(10) :843–846, 2009.

[113] Emílio CCM Silva, Limin Tong, Sidney Yip, and Krystyn J Van Vliet. Size effects on the stiffness of silica nanowires. *Small*, 2(2) :239–243, 2006.

[114] Xiaoling Zhou, Haofei Zhou, Xiaoyan Li, and Changqing Chen. Size effects on tensile and compressive strengths in metallic glass nanowires. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 84 :130–144, 2015.

[115] Keonwook Kang and Wei Cai. Size and temperature effects on the fracture mechanisms of silicon nanowires : molecular dynamics simulations. *International Journal of Plasticity*, 26(9) :1387–1401, 2010.

[116] Hideyuki Ikeda, Yue Qi, Tahir Cagin, Konrad Samwer, William L Johnson, and William A Goddard III. Strain rate induced amorphization in metallic nanowires. *Physical Review Letters*, 82(14) :2900, 1999.

[117] SJA Koh and HP Lee. Molecular dynamics simulation of size and strain rate dependent mechanical response of fcc metallic nanowires. *Nanotechnology*, 17(14) :3451, 2006.

[118] Talat S Rahman. Molecular-dynamics simulation of surface phenomena. *Characterization of Materials*, 2012.

[119] James D Lemay. Mechanical structure-property relationships of microcellular, low density foams. In *MRS Proceedings*, volume 207, page 21. Cambridge Univ Press, 1990.

[120] NA Fleck, OB Olurin, C Chen, and MF Ashby. The effect of hole size upon the strength of metallic and polymeric foams. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49(9) :2015–2030, 2001.

[121] X Badiche, S Forest, T Guibert, Y Bienvenu, J-D Bartout, P Ienny, M Croset, and H Bernet. Mechanical properties and non-homogeneous deformation of open-cell nickel foams : application of the mechanics of cellular solids and of porous materials. *Materials Science and Engineering : A*, 289(1) :276–288, 2000.

[122] Gitogo Churu, Barbara Zupančič, Dhairyashil Mohite, Clarissa Wisner, Huiyang Luo, Igor Emri, Chariklia Sotiriou-Leventis, Nicholas Leventis, and Hongbing Lu. Synthesis and mechanical characterization of mechanically strong, polyurea-crosslinked, ordered mesoporous silica aerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 75(1) :98–123, 2015.

[123] E Andrews, W Sanders, and Lorna J Gibson. Compressive and tensile behaviour of aluminum foams. *Materials Science and Engineering : A*, 270(2) :113–124, 1999.

[124] Thierry Dillard, Franck N'guyen, E Maire, L Salvo, Samuel Forest*, Yves Bienvenu, J-D Bartout, M Croset, R Dendievel, and P Cloetens. 3d quantitative image analysis of open-cell nickel foams under tension and compression loading using x-ray microtomography. *Philosophical Magazine*, 85(19) :2147–2175, 2005.

[125] Diana Farkas, Alfredo Caro, Eduardo Bringa, and Douglas Crowson. Mechanical response of nanoporous gold. *Acta Materialia*, 61(9) :3249–3256, 2013.

[126] Juergen Biener, Andrea M Hodge, Joel R Hayes, Cynthia A Volkert, Luis A Zepeda-Ruiz, Alex V Hamza, and Farid F Abraham. Size effects on the mechanical behavior of nanoporous au. *Nano letters*, 6(10) :2379–2382, 2006.

[127] Andrea M Hodge, Joel R Hayes, Jose A Caro, Juergen Biener, and Alex V Hamza. Characterization and mechanical behavior of nanoporous gold. *Advanced Engineering Materials*, 8(9) :853–857, 2006.

[128] Ken Gall, Jiankuai Diao, and Martin L Dunn. The strength of gold nanowires. *Nano Letters*, 4(12) :2431–2436, 2004.

[129] George Neville Greaves, AL Greer, RS Lakes, and T Rouxel. Poisson's ratio and modern materials. *Nature materials*, 10(11) :823–837, 2011.

[130] Dale Hardy and David J Green. Mechanical properties of a partially sintered alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 15(8) :769–775, 1995.

[131] Stephan Puchegger, Frank Dose, Dieter Loidl, Karl Kromp, Rolf Janssen, D Brandhuber, N Hüsing, and Herwig Peterlik. The dependence of the elastic moduli of reaction bonded alumina on porosity. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(1) :35–39, 2007.

[132] JY Chen, FM Pan, AT Cho, KJ Chao, TG Tsai, BW Wu, CM Yang, and Li Chang. Microstructure and mechanical properties of surfactant templated nanoporous silica thin films : effect of methylsilylation. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(6) :F123–F127, 2003.

[133] Denis Roussel, Aaron Lichtner, David Jauffrès, Julie Villanova, Rajendra K Bordia, and Christophe L Martin. Strength of hierarchically porous ceramics : Discrete simulations on x-ray nanotomography images. *Scripta Materialia*, 113 :250–253, 2016.

[134] Xiaofeng Fan, Eldon D Case, Fei Ren, Yutian Shu, and MJ Baumann. Part i : Porosity dependence of the weibull modulus for hydroxyapatite and other brittle materials. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 8 :21–36, 2012.

[135] S Calas and R Sempere. Textural properties of densified aerogels. *Journal of non-crystalline solids*, 225 :215–219, 1998.

[136] P Valentini, WW Gerberich, and T Dumitrică. Phase-transition plasticity response in uniaxially compressed silicon nanospheres. *Physical review letters*, 99(17) :175701, 2007.

[137] LM Hale, X Zhou, JA Zimmerman, NR Moody, R Ballarini, and WW Gerberich. Phase transformations, dislocations and hardening behavior in uniaxially compressed silicon nanospheres. *Computational Materials Science*, 50(5) :1651–1660, 2011.

[138] Dan Mordehai, Seok-Woo Lee, Björn Backes, David J Srolovitz, William D Nix, and Eugen Rabkin. Size effect in compression of single-crystal gold microparticles. *Acta Materialia*, 59(13) :5202–5215, 2011.

[139] Jian-Jun Bian and Gang-Feng Wang. Atomistic deformation mechanisms in copper nanoparticles. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 10(9) :2299–2303, 2013.

[140] Wei-Zhong Han, Ling Huang, Shigenobu Ogata, Hajime Kimizuka, Zhao-Chun Yang, Christopher Weinberger, Qing-Jie Li, Bo-Yu Liu, Xi-Xiang Zhang, Ju Li, et al. From "smaller is stronger" to "size-independent strength plateau" : Towards measuring the ideal strength of iron. *Advanced Materials*, 27(22) :3385–3390, 2015.

[141] I Issa, Jonathan Amodeo, Julien Réthoré, Lucile Joly-Pottuz, Claude Esnouf, Julien Morthomas, Michel Perez, Jérome Chevalier, and Karine Masenelli-Varlot. In situ investigation of mgo nanocube deformation at room temperature. *Acta Materialia*, 86 :295–304, 2015.

[142] Sanket S Mahajan, Ganesh Subbarayan, and Bahgat G Sammakia. Estimating thermal conductivity of amorphous silica nanoparticles and nanowires using molecular dynamics simulations. *Physical Review E*, 76(5) :056701, 2007.

[143] Tinashe VM Ndoro, Evangelos Voyiatzis, Azadeh Ghanbari, Doros N Theodorou, Michael C Böhm, and Florian Müller-Plathe. Interface of grafted and ungrafted silica nanoparticles with a polystyrene matrix : Atomistic molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 44(7) :2316–2327, 2011.

[144] Heinrich Hertz. On the contact of elastic solids. *J. reine angew. Math*, 92(110) :156–171, 1881.

[145] KL Johnson, K Kendall, and AD Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 324, pages 301–313. The Royal Society, 1971.

[146] Boris V Derjaguin, Vladimir M Muller, and Yu P Toporov. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and interface science*, 53(2) :314–326, 1975.

[147] Karsten Albe, Yvonne Ritter, and Daniel Şopu. Enhancing the plasticity of metallic glasses : Shear band formation, nanocomposites and nanoglasses investigated by molecular dynamics simulations. *Mechanics of Materials*, 67 :94–103, 2013.

[148] Shiro Biwa and Bertil Storåkers. An analysis of fully plastic brinell indentation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 43(8) :1303–1333, 1995.

[149] Sinisa Dj Mesarovic and Norman A Fleck. Spherical indentation of elastic–plastic solids. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 455, pages 2707–2728. The Royal Society, 1999.

[150] B Storåkers, NA Fleck, and RM McMeeking. The viscoplastic compaction of composite powders. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 47(4) :785–815, 1999.

[151] Sinisa Dj Mesarovic and Norman A Fleck. Frictionless indentation of dissimilar elastic–plastic spheres. *International Journal of Solids and Structures*, 37(46) :7071–7091, 2000.

[152] Weifu Sun, Qinghua Zeng, and Aibing Yu. Calculation of noncontact forces between silica nanospheres. *Langmuir*, 29(7) :2175–2184, 2013.

[153] Roman Pohrt and Valentin L Popov. Contact mechanics of rough spheres : Crossover from fractal to hertzian behavior. *Advances in Tribology*, 2013, 2013.

[154] X Yin and K Komvopoulos. An adhesive wear model of fractal surfaces in normal contact. *International Journal of Solids and Structures*, 47(7) :912–921, 2010.