Structure et dynamique des colloïdes magnétiques : détermination expérimentale et modélisation brownienne.

Guillaume Mériguet

▶ **To cite this version:**

Guillaume Mériguet. Structure et dynamique des colloïdes magnétiques : détermination expérimentale et modélisation brownienne.. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00069633

HAL Id: tel-00069633

https://theses.hal.science/tel-00069633

Submitted on 18 May 2006

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.

UNIVERSITE PIERRE & MARIE CURIE
LA SCIENCE A PARIS

THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité :

Matière Condensée : Chimie et Organisation

présentée par

Guillaume MÉRIGUET

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

Sujet de la thèse :

Structure et dynamique des colloïdes magnétiques : détermination expérimentale et modélisation brownienne.

Soutenue le : *21 Octobre 2005*

devant le jury composé de :

M. FUCHS Alain ..... *Rapporteur*
M. ZEMB Thomas ..... *Rapporteur*
M. BOSSIS Georges ..... *Examinateur*
M. VERDAGUER Michel ..... *Président*
Mme PERZYNSKI Régine ..... *Examinateur*
M. TURQ Pierre ..... *Directeur de thèse*
M. JULLIEN Ludovic ..... *Invité*

Remerciements

Ce travail de thèse a principalement été réalisé au sein du laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C) de l'Université Pierre *et* Marie CURIE*, sous la direction de Pierre Turq. L'idée originale de ce travail, mêlant intimement les aspects expérimentaux et de modélisation et bénéficiant des compétences de deux équipes du laboratoire, lui revient. Jour après jour, il a soutenu cette démarche par ses commentaires avisés et par la confiance qu'il m'a accordée. Mes premiers remerciements lui sont donc destinés.*

Je suis très honoré qu'Alain Fuchs et Thomas Zemb aient accepté d'examiner ce travail en qualité de rapporteurs, malgré leurs emplois du temps très chargés. Je les remercie vivement.

Je tient également à témoigner de ma gratitude à Georges Bossis, Michel Verdaguer et Ludovic Jullien pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse et d'éclairer ce travail de leurs commentaires.

Je remercie Régine Perzynski grâce à qui les nombreuses études expérimentales ont pu être menées à terme. Je rend hommage à son opiniâtreté et son énergie qui ont permis la résolution d'un grand nombre de questions.

La réalisation pratique de ce travail présentant de multiples aspects, elle a été l'occasion de collaborations nombreuses, en particuliers au sein du laboratoire. J'ai eu la chance de recevoir chaque fois un accueil chaleureux et un soutien sans faille. Je tiens donc à témoigner de ma reconnaissance à :

- *l'équipe* Colloïdes Inorganiques *et en particulier à Delphine Talbot pour sa patience ainsi qu'à Olivier Sandre pour m'avoir initié à la diffusion de la lumière.*
- *l'équipe* Liquides Ioniques *pour m'avoir entouré jour après jour et avoir su créer une ambiance de travail agréable. Merci donc à Olivier, Jean-François, Virginie, Stéphane et Mathieu. Je souhaiterais souligner la contribution de Christian Simon à la partie programmation et informatique de ce travail. Son aide a été précieuse et irremplaçable. J'aimerais plus particulièrement remercier mes camarades de bureau qui ont supporté mon humeur variable pendant trois ans : Natalie, Anthony, Nicolas et Benjamin.*
- *Alain Bourdon et Gilles Demouchy qui m'ont enseigné l'art subtil de la diffusion Rayleigh forcée dans les salles obscures,*
- *Vincent Dupuis pour l'analyse des résultats de biréfringence magnéto-optique et l'ouverture au monde des systèmes vitreux,*
- *Fabrice Cousin pour les longues heures à compter les neutrons ainsi que Bela Farago avec qui la spectrométrie à écho de spin de neutrons semble être si simple.*

Je remercie Serge Durand-Vidal, qui nous a aidé à mieux comprendre les phénomènes concernant la charge des particules et Jean Chevalet pour ses conseils dans la résolution de problèmes électroniques.

Je souhaite témoigner de ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont rendu ce travail matériellement possible, en particulier Brigitte et Lise.

Enfin, je souhaiterais rendre hommage à Emmanuelle et Marie, qui ont su au quotidien dépasser mon pessimisme latent pour m'aider à faire progresser ce travail. Leur enthousiasme communicatif, leur curiosité, leurs critiques constructives ainsi que leur disponibilité ont permis que cette thèse se déroule dans les meilleures conditions possibles.

Je conclurais par une pensée pour ceux qui ont subi les conséquences de ce travail sans y prendre part : ma famille et mes amis.

Table des matières

1 Structure et dynamique des suspensions colloïdales : l'exemple des ferrofluides 13
1.1 Grandeurs structurales et dynamiques 13
1.1.1 Fonctions de corrélations 14
1.1.2 Dans l'espace réciproque 17
1.2 Structure des ferrofluides 18
1.2.1 Résultats expérimentaux 19
1.2.2 Équation intégrales 21
1.2.3 Simulations numériques 23
1.3 Propriétés dynamiques des ferrofluides 24
1.3.1 Dynamique des suspensions colloïdales 24
1.3.2 Dans les ferrofluides 28

2 Préparation des suspensions et contrôle des propriétés physico-chimiques 31
2.1 Synthèse et caractérisation 31
2.1.1 Aspects de la synthèse des nanoparticules 31
2.1.2 Propriétés magnétiques - détermination de la taille 32
2.2 Dispersion – modification de la surface 35
2.2.1 Stabilité des suspensions brutes-charge structurale 35
2.2.2 Modification de la surface par adsorption de citrates 36
2.2.3 Suspensions en milieu non aqueux 37
2.3 Maîtrise des interactions – stabilité 37
2.3.1 Diagrammes de phases 37
2.3.2 Potentiels interparticulaires 41

3 Modélisation par dynamique brownienne 45
3.1 Équation du mouvement discrète 45
3.1.1 Partie stochastique du mouvement ζ 47
3.2 Mise en œuvre 48
3.2.1 Algorithme 48
3.2.2 Calcul des grandeurs statiques et dynamiques 49
3.3 Simulation d'une suspension de particules magnétiques : paramètres utilisés . . 52

3.3.1 Potentiels interparticulaires 52
3.3.2 Sommation d'Ewald dipolaire 52
3.3.3 Matrice de diffusion $\mathbb{D}$ - Interactions hydrodynamiques 53
3.3.4 Paramètres de la simulation 55

4 Diffusions de rayonnements **57**
4.1 Principe 58
4.2 Diffusion statique : Structure des dispersions colloïdales 60
4.2.1 Approximation biphasique – Notion de contraste 60
4.2.2 Facteurs de forme et de structure 61
4.3 Traitements des données expérimentales 64
4.3.1 Mise en œuvre – Ordres de grandeurs 64
4.3.2 Détermination de l'intensité absolue 65
4.3.3 Séparation des facteurs de forme et structure 66
4.3.4 Détermination du second coefficient du viriel 66
4.4 Diffusion quasiélastique : dynamique des dispersions 67
4.4.1 Diffusion dynamique de la lumière 67
4.4.2 Spectrométrie à écho de spin de neutrons 71

5 Diffusion Rayleigh Forcée **77**
5.1 Principe 77
5.1.1 Présentation générale 77
5.1.2 Mesure d'un coefficient de diffusion 78
5.2 Mise en œuvre expérimentale 80
5.2.1 Spectre d'absorption des échantillons 80
5.2.2 Dispositif interférentiel 81
5.2.3 Dispositif par image d'une grille 82

6 Biréfringence magnéto-optique **85**
6.1 Principe 86
6.2 Mesure – Dispositif expérimental 87
6.2.1 Dispositif expérimental 87
6.2.2 Mesure de la relaxation de biréfringence 88
6.3 Simulation numérique et biréfringence 88

7 Structure des suspensions **93**
7.1 Structure en l'absence de champ extérieur 93
7.1.1 Effet de la fraction volumique 94
7.1.2 Effet de la concentration en citrate de sodium 95
7.1.3 Détermination des seconds coefficients du viriel 97
7.1.4 Détermination des paramètres du potentiel effectif 97

7.1.5 Structure déterminée par dynamique brownienne 98
7.2 Effet d'un champ magnétique extérieur sur la structure 99
7.2.1 Propriétés magnétiques macroscopiques sous champ – champ autocohérent 99
7.2.2 Diffusion de neutrons aux petits angles 102
7.2.3 Anisotropie de structure calculée par dynamique brownienne 106

8 Dynamique translationnelle 115
8.1 Diffusion dans la limite infiniment diluée 115
8.2 Diffusion collective de gradient 116
8.2.1 Résultats préliminaires – effet de la taille des particules 117
8.2.2 Effet des interactions entre particules 118
8.2.3 Effet d'un champ magnétique extérieur 121
8.3 Diffusion à l'échelle de la particule 121
8.3.1 Effet des interactions en champ nul 123
8.3.2 Effet d'un champ magnétique extérieur ? 129

9 Dynamique rotationnelle 135
9.1 Diffusion rotationnelle en l'absence de champ extérieur 135
9.2 Relaxation après orientation par un champ appliqué 138
9.2.1 Détermination expérimentale : relaxation de biréfringence magnéto-optique 138
9.2.2 Étude de la région fluide 140
9.2.3 Sonde d'une transition vitreuse colloïdale 147

Conclusion 153

Annexes 157
Paramètres de la sommation d'Ewald 157
Liste des symboles 159
Bibliographie 161

Introduction

Les suspensions colloïdales de nanoparticules magnétiques, appelées ferrofluides, sont des dispersions de particules nanométriques présentant un dipôle permanent dans un fluide support, organique ou aqueux, réunissant ainsi les propriétés de l'état liquide et du magnétisme[1] [2, 3, 4, 5] : du fait de leur taille, les particules sont assujetties à l'agitation brownienne mais elles restent soumises aux lois du magnétisme, à savoir qu'un champ magnétique oriente les dipôles dans la direction du champ et qu'un gradient de champ induit une migration des particules et du fluide. C'est dans ce compromis que réside tout l'intérêt de ces suspensions, utilisées dans de nombreuses applications. Par exemple, des applications biomédicales se sont multipliées il y a peu comme la bioséparation à très haut rendement augmentant la sensibilité des tests immunologiques [6, 7, 8, 9, 10]. Il s'agit d'un marquage spécifique suivi d'une sélection de la cellule marquée parmi des millions par tri magnétique de cellule (MACS MAgnetic Cell Separation [11]). Plus récemment encore, une destruction spécifique de cellule a été mise au point par magnétocytolyse [9, 10, 12], mort cellulaire par hyperthermie créée par un champ magnétique alternatif. Une autre application est l'utilisation des ferrofluides dilués comme agent de constraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique [13], ce qui permet une sensiblité accrue pour des temps d'acquisition plus courts. Il existe également des applications pour les systèmes optiques du fait de la biréfringence magnéto-optique [14]. Enfin, des techniques de purification des effluents ou d'extraction de radionucléides au moyen de particules magnétiques ont été mises au point [15, 16, 17].

Les ferrofluides représentent également une opportunité d'étudier le milieu colloïdal de manière plus fondamentale. Dispersés comme sonde dans un milieu test, ils permettent de mesurer la viscosité à l'échelle de quelques nanomètres [18] ou bien de mieux comprendre les milieux complexes tels que les argiles [19]. En outre, parmi les objets colloïdaux, ils possèdent une originalité du fait de la présence de l'interaction dipôle-dipôle : ainsi ces nanoparticules globalement sphériques présentent une anisotropie d'interaction. Cette particularité peut être à l'origine d'une multitude de comportements spécifiques notamment en présence d'un champ magnétique extérieur. Le fondement du présent travail repose sur la question suivante : *quel rôle jouent les interactions dipolaires sur les propriétés structurales et dynamiques des ferrofluides ?*
Pour répondre à cette interrogation, nous avons adopté une démarche originale couplant les mesures expérimentales à une modélisation par simulation numérique de dynamique brownienne.

[1] Pour une présentation sommaire et pédagogique de ces propriétés, on peut se reporter à l'article suivant [1]

La simulation numérique est une technique qui permet, en intégrant itérativement les équations du mouvement des particules d'un système donné, d'obtenir leurs trajectoires. La connaissance des trajectoires renseigne non seulement sur l'environnement local de chaque particule et mais rend aussi possible le calcul de grandeurs moyennées sur l'ensemble des particules. Notamment, il est possible de comparer avec des mesures expérimentales à différentes échelles spatiales et temporelles de ces grandeurs. Il est aussi possible d'envisager la modification d'un seul paramètre indépendamment des autres afin de quantifier son effet sur les propriétés du système. Néanmoins la mise œuvre pratique d'une telle modélisation nécessiste la résolution des difficultés suivantes :

- la simplication de la complexité du système expérimental en préservant les paramètres pertinents,
- le choix des paramètres, notamment la détermination de paramètres effectifs découlant de la simplification précédente,
- le calcul des propriétés mesurables par l'expérience, souvent différentes des grandeurs accessibles directement par la modélisation.

Ainsi, nous tenterons d'échapper à l'écueil que constitue la modélisation de systèmes trop distants des ferrofluides réels pour lesquels la comparaison profitable avec l'expérience est illusoire. Pareillement, l'utilisation d'échantillons d'origine commerciale est écartée, leurs caractéristiques précises n'étant souvent pas connues avec précision. Dans le but d'une association fructueuse des simulations et des expériences, l'ensemble des propriétés des échantillons de ferrofluides doivent être maîtrisées. En conséquence, il est nécessaire de préparer des suspensions « sur mesure ». Les connaissances et les techniques développées par le laboratoire pour la synthèse et la modification des ferrofluides depuis une vingtaine d'années [20] ont donc été employées avec profit pour ajuster les paramètres des dispersions. Dans ces conditions, non seulement la stabilité colloïdale des suspensions peut être garantie, en particulier dans le cas de la présence d'un champ imposé, mais il est également possible de varier la contribution dipolaire au potentiel total.

La modélisation du système expérimental consiste principalement à réduire la complexité de la suspension réelle sous la forme d'un ensemble de nanoparticules monodisperses dispersées dans un continuum. Ces particules sont soumises à l'agitation thermique et les interactions interparticulaires intègrent les effets moyennés des petites molécules. Profitant de l'expertise du laboratoire [21] dans ce domaine, un algorithme de dynamique brownienne incorporant la rotation et les interactions dipolaires a été programmé. La détermination des paramètres effectifs, intégrant les contributions moyennées des petites molécules, est effectuée à partir des résultats expérimentaux de diffusion de rayonnement statique, qui permettent d'accéder à la structure. Il est ensuite possible d'appliquer la modélisation à des problèmes physico-chimiques encore incompris comme la modification de la structure par l'application d'un champ magnétique, pour laquelle les résultats de la littérature sont variés et parfois contradictoires. De nouvelles mesures expérimentales de diffusion de neutrons aux petits angles éclaircissent également ce dernier point. Les propriétés d'orientation comme l'aimantation et la biréfringence macroscopiques,

accessibles expérimentalement, sont déterminées parallèlement par la modélisation brownienne et permettent de valider la modélisation.

La dynamique de ces nanoparticules est elle même complexe. En effet, du fait de l' anisotropie de l'interaction dipolaire, il faut étudier non seulement la translation mais aussi la rotation des particules ainsi que l'effet d'un champ magnétique qui impose une orientation préférentielle. Différentes techniques expérimentales permettent de les évaluer selon les échelles de distances et de temps explorées. Pour la translation, l'échelle locale est sondée par une méthode de diffusion quasiélastique de neutrons (spectrométrie à écho de spin). Quant à l'échelle macroscopique, la technique de diffusion Rayleigh forcée, exploitant l'absorption optique des échantillons et le phénomène de thermodiffusion, renseigne sur la diffusion collective de gradient. Les processus de diffusion translationnelle avec ou sans champ magnétique appliqué sont examinés en relation avec l'effet du champ sur la structure. Parallèlement, la simulation permet d'étudier ces mouvement à l'échelle de la particule. En outre, pour compléter la connaissance de la dynamique du système, comme la simulation permet de singulariser une particule, les propriétés d'autodiffusion sont calculées.
Pour la rotation des nanoparticules magnétiques, l'anisotropie de l'interaction dipolaire entraîne l'existence d'orientations préférentielles. L'influence de l'anisotropie de ce potentiel sur la diffusion rotationnelle mérite en conséquence d'être étudiée. La diffusion rotationnelle est évaluée en utilisant la relaxation de biréfringence magnéto-optique, biréfringence induite par l'application d'un faible champ magnétique, et est confrontée à une simulation hors d'équilibre mimant la procédure expérimentale. Enfin, la large gamme de concentrations en particules accessibles à cette dernière technique permet d'avoir un aperçu du ralentissement spectaculaire de la dynamique rotationnelle lors de la transition entre les suspensions concentrées et les verres colloïdaux.

La structure de ce mémoire est la suivante. D'abord le chapitre 1 présente le contexte de ce travail en introduisant les méthodes et concepts fondamentaux associés aux propriétés structurales et dynamiques des suspensions colloïdales. Les résultats récents concernant les ferrofluides sont également discutés. Le chapitre 2 précise la nature des suspensions utilisées dans ce travail ainsi que leur mode de synthèse et propriétés caractéristiques. L'accent est mis sur la stabilité colloïdale de ces suspensions via la maîtrise des interactions interparticulaires. Le chapitre 3 présente la technique de simulation numérique de dynamique brownienne ainsi que les détails de la modélisation choisie pour reproduire les principales caractéristiques des suspensions décrites au chapitre précédent. Ensuite, les diverses techniques expérimentales employées sont décrites dans les chapitres 4 à 6. Les résultats expérimentaux et de simulations numériques sont finalement présentés et comparés, aux chapitres 7, 8 et 9 qui traitent respectivement de la structure et des dynamiques translationnelle et rotationnelle et justifient l'intérêt de cette approche couplée.

Chapitre 1

Structure et dynamique des suspensions colloïdales : l'exemple des ferrofluides

Sommaire

1.1 Grandeurs structurales et dynamiques 13
1.1.1 Fonctions de corrélations 14
1.1.2 Dans l'espace réciproque 17
1.2 Structure des ferrofluides 18
1.2.1 Résultats expérimentaux 19
1.2.2 Équation intégrales 21
1.2.3 Simulations numériques 23
1.3 Propriétés dynamiques des ferrofluides 24
1.3.1 Dynamique des suspensions colloïdales 24
1.3.2 Dans les ferrofluides 28

Les ferrofluides du fait de la taille des particules dispersées s'incrivent dans le domaine colloïdal et peuvent donc être étudiés par les mêmes méthodes expérimentales ou théoriques que toute suspension colloïdale. Dans un premier temps, nous nous intéresserons donc à décrire les grandeurs structurales et dynamiques qui caractérisent les suspensions colloïdales. Ensuite, les propriétés spécifiques des ferrofluides seront abordées en examinant les diverses méthodes utilisées et les résultats obtenus jusqu'à aujourd'hui. On discutera d'abord de la structure des suspensions avec en particulier le rôle du potentiel dipolaire et enfin les propriétés dynamiques.

1.1 Grandeurs structurales et dynamiques

Les suspensions colloïdales sont constituées de particules de tailles et d'espèces très diverses : nanoparticules, solvant, ions, molécules organiques . . . La description exhaustive de tels systèmes relève donc de la gageure. Cependant, la plupart des techniques expérimentales sont

souvent plus sensibles aux propriétés des nanoparticules qu'à celles des petites molécules. Il est donc particulièrement intéressant de se ramener à une description à un composant en considérant uniquement les nanoparticules, le solvant et les autres petites molécules étant considérés comme un continuum. Cette approche est possible moyennant certaines approximations [22, 23]. On considérera dans ce cadre les particules comme un *gaz de soluté* par analogie avec les gaz atomiques, avec ses propriétés thermodynamiques propres : volume V, densité volumique de particules n et pression osmotique Π. Les approximations et leur validité seront développées ultérieurement.

1.1.1 Fonctions de corrélations

La connaissance des propriétés structurales et dynamiques de suspensions colloïdales peut être réduite à quelques fonctions caractéristiques dont toutes les autres propriétés peuvent être déduites. Considérons une suspension de N particules colloïdales, la principale information structurale est contenue dans la densité locale en particule définie comme suit [24] :

$$n(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i(t)) \tag{1.1}$$

où $\boldsymbol{r}_i(t)$ est la position de la particule i à l'instant t. La formule précédente peut s'interpréter de la façon suivante : si on considère l'intégration de $n(\boldsymbol{r}, t)$ sur un élement de volume, la fonction vaut un s'il existe un centre de particule compris dans l'élément de volume et zéro sinon. Pour les particules anisotropes, une information sur l'orientation doit être ajoutée pour avoir une connaissance exhaustive de la structure de la suspension. Par exemple, pour des particules à symétrie linéaire ou dipolaire, on peut généraliser l'équation précédente de la façon suivante :

$$\mathfrak{n}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}, t) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i(t))\delta(\boldsymbol{u} - \boldsymbol{u}_i(t)) \tag{1.2}$$

où $\boldsymbol{u}_i(t)$ est un vecteur unitaire représentant l'orientation de la particule i à l'instant t. Ces deux dernières fonctions présentent certes une image exhaustive de l'organisation de la suspension, cependant il est plus facile de travailler avec des grandeurs moyennes déduites de ces densités. Plus généralement, on s'intéresse aux fonctions de corrélations qui permettent de comparer plusieurs positions dans la suspension ou plusieurs instants et ainsi de connaître l'influence mutuelle d'une particule sur une autre et la dynamique résultante :

$$\mathcal{G}(\{\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}\}, \{\boldsymbol{r}', \boldsymbol{u}'\}, t) = \frac{1}{N} \langle \mathfrak{n}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{u}, t)\mathfrak{n}(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{u}', 0)\rangle \tag{1.3}$$

où $\langle \ldots \rangle$ représente une moyenne d'ensemble. Malheureusement peu de techniques expérimentales permettent d'étudier simultanément les propriétés de translation et d'orientation. Aussi, la discussion doit fréquemment se faire sur des grandeurs déjà moyennées sur un des degrés de liberté. Par exemple, si on intègre l'expression ci-dessus sur les orientations pour revenir à

une description d'une suspension colloïdale plus usuelle par exemple, il reste l'expression plus classique [25] :

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', t) = \frac{1}{N} \langle n(\boldsymbol{r}, t) n(\boldsymbol{r}', 0) \rangle \tag{1.4}$$

Dans le cas d'une suspension homogène, il n'y a pas de dépendance dans le choix de l'origine et il est donc possible d'intégrer sur $\boldsymbol{r}'$ pour obtenir l'expression suivante :

$$G(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{r}_j(t) - \boldsymbol{r}_i(0)) \right\rangle \tag{1.5}$$

L'interprétation physique de G est que $G(\boldsymbol{r}, t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ est proportionnel à la probabilité de trouver une particule i à l'instant t éloignée de $\boldsymbol{r}$ de la position de la particule j à l'instant 0. Cette grandeur résulte d'une double somme et il est donc possible d'isoler les termes diagonaux $i = j$ des termes croisés selon la décomposition suivante :

$$G(\boldsymbol{r}, t) = G_\mathrm{s}(\boldsymbol{r}, t) + G_\mathrm{d}(\boldsymbol{r}, t) \tag{1.6}$$

avec

$$G_\mathrm{s}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{r}_i(t) - \boldsymbol{r}_i(0)) \right\rangle \tag{1.7}$$

$$G_\mathrm{d}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i}^{N} \delta(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{r}_j(t) - \boldsymbol{r}_i(0)) \right\rangle \tag{1.8}$$

$G_\mathrm{s}(\boldsymbol{r}, t)$ constitue la partie individuelle (*self*), corrélation d'une seule particule, tandis que $G_\mathrm{d}(\boldsymbol{r}, t)$ où l'indice $_\mathrm{d}$ signifie *distinct* corrèle deux particules différentes. L'étude séparée de ces deux grandeurs est donc à même de renseigner sur la dynamique individuelle et collective du système. La limite $t = 0$ est particulièrement intéressante pour la contribution distincte car elle révèle la structure instantanée du système :

$$G_\mathrm{s}(\boldsymbol{r}, 0) = \delta(\boldsymbol{r}) \qquad G_\mathrm{d}(\boldsymbol{r}, 0) = n g(\boldsymbol{r}) \tag{1.9}$$

où $n = N/V$ et $g(\boldsymbol{r})$ est la fonction de distribution de paires dont nombre de grandeurs structurales et thermodynamiques dépendent. Par exemple, la connaissance de la fonction de corrélation de paires, appelée aussi fonction de distribution radiale dans le cas d'un système isotrope, permet le calcul, connaissant le potentiel d'interaction $\mathcal{V}(\boldsymbol{r})$, de l'énergie interne et de la pression du système, ou plus précisément la pression osmotique Π [24, 23] :

$$\frac{U}{N} = \frac{n}{2} \int_0^\infty g(\boldsymbol{r}) \mathcal{V}(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.10}$$

$$\Pi = n k_\mathrm{B} T \left(1 - \frac{n}{6 k_\mathrm{B} T} \int_0^\infty r g(\boldsymbol{r}) \frac{\mathrm{d}\mathcal{V}(\boldsymbol{r})}{\mathrm{d}r} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \right) \tag{1.11}$$

Dans cette dernière expression, on distingue le terme idéal d'origine purement entropique $\Pi = nk_\mathrm{B}T$ analogue à l'équation du gaz parfait pour le gaz de soluté et un second terme résultant des interactions entre particules.

Un calcul dans l'ensemble grand canonique (μ, V, T) [24] montre qu'il est également possible de calculer la compressibilité isotherme $\chi_T = -1/V(\partial V/\partial P)_{T,N}$ au moyen d'une intégrale de la fonction de distribution radiale :

$$nk_\mathrm{B}T\chi_T = \frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle} = 1 + n\int_0^\infty [g(\boldsymbol{r}) - 1]\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.12}$$

La fonction $h(\boldsymbol{r}) = g(\boldsymbol{r}) - 1$ est appelée fonction de corrélation totale. Sa signification sera explicitée ultérieurement. La compressibilité mesure les fluctuations de concentration en particules dans la limite thermodynamique, à savoir pour un volume infini.

Développement du viriel

Dans le cas où la suspension colloïdale est suffisamment diluée, il est possible d'effectuer un développement des grandeurs thermodynamiques en fonction de la densité ou de la fraction volumique. Dans le cas de la pression osmotique Π, ce développement est appelé *développement du viriel* :

$$\Pi \simeq nk_\mathrm{B}T\left[1 + A_2 n + A_3 n^2 + \cdots\right] \tag{1.13}$$

Les coefficients A_i sont appelés i-èmes coefficients du viriel et quantifient les interactions entre i particules. Une écriture plus pratique est un développement en fraction volumique avec la relation $\phi = nV_\mathrm{p}$ où V_p est le volume particulaire. Elle présente l'intérêt de fournir des coefficients du développement adimensionnés :

$$\Pi \simeq nk_\mathrm{B}T\left[1 + \frac{A_2}{V_\mathrm{p}}\phi + \frac{A_3}{V_\mathrm{p}^2}\phi^2 + \cdots\right] \tag{1.14}$$

Il est également possible de faire un tel développement pour la compressibilité ou plus exactement pour son inverse en dérivant l'équation précédente :

$$\frac{1}{nk_\mathrm{B}T\chi_T} \simeq \frac{1}{S(0)} \simeq 1 + \frac{2\,A_2}{V_\mathrm{p}}\phi + \frac{3\,A_3}{V_\mathrm{p}^2}\phi^2 + \cdots = 1 + \kappa_T\,\phi + \cdots \tag{1.15}$$

Dans la suite, c'est surtout ce développement qui sera exploité, avec la notation $\kappa_T = 2A_2/V_\mathrm{p}$. Le second coefficient du viriel, qui marque la première déviation par rapport au comportement idéal, peut être déterminé expérimentalement relativement aisément et calculé à l'aide de la formule suivante, le potentiel interparticulaire $\mathcal{V}(\boldsymbol{r})$ étant connu :

$$\kappa_T = \frac{1}{V_\mathrm{p}}\int_0^\infty 1 - \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(\boldsymbol{r})}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.16}$$

Plus le potentiel d'interaction sera répulsif plus la valeur de κ_T sera élevé. Pour les sphères dures par exemple, le calcul conduit à la valeur de $\kappa_T = 8$ [24, 26] du fait du volume exclu.

Nous avons vu que la compressibilité était une mesure des fluctuations de concentration. En fait, les méthodes expérimentales de diffusion de rayonnements sont sensibles à ces mêmes fluctuations mais à l'échelle des vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ utilisés (*cf* chap. 4). Par conséquent, nous allons maintenant examiner les fonctions pertinentes dans l'espace réciproque.

1.1.2 Dans l'espace réciproque

L'équation de la compressibilité 1.12 peut en fait être généralisée. En effet, on peut sonder les fluctuations de concentration de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ si l'on écrit la transformée de Fourier de la fonction de van Hove $G(\boldsymbol{r}, 0)$. On obtient alors l'équation suivante :

$$S(\boldsymbol{q}) = \int_0^\infty G(\boldsymbol{r}, 0)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1 + n \int_0^\infty g(r)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.17}$$

Il s'agit de la définition du facteur de structure $S(\boldsymbol{q})$ qui représente une généralisation de la compressibilité en mesurant les fluctuations de concentrations à un vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$. En effet,

$$S(\boldsymbol{q}) = 1 + n \int_0^\infty [g(r) - 1]\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} + n(2\pi)^3 \delta(\boldsymbol{q}) \tag{1.18}$$

On s'aperçoit alors que si on prend la limite thermodynamique ($\boldsymbol{q} \to \boldsymbol{0}$) de l'équation précédente en omettant le terme en $\delta(\boldsymbol{q})$, on retrouve l'équation 1.12 de la compressibité. Dans toute la suite, on négligera le terme $\delta(\boldsymbol{q})$ et l'écriture $S(0)$ désignera le prolongement par continuité en 0 des autres termes, correspondant ainsi à l'équation de la compressibilité.

Il est également possible de définir des fonctions analogues dépendant du temps :

$$\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, t) = \int_0^\infty G(\boldsymbol{r}, t)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.19}$$

$\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, t)$ est appelée fonction intermédiaire de diffusion [24, 27]. Plus exactement, on verra ultérieurement au chapitre 4 que cette fonction correspond expérimentalement à une diffusion dite cohérente [1] et devrait en conséquence être écrite $\mathcal{F}_{\mathrm{coh}}(\boldsymbol{q}, t)$. Il est également possible non seulement de concevoir mais parfois aussi de mesurer (*cf* diffusion incohérente chap. 4) une fonction qui corrèle la même particule à deux instants différents en réécrivant la même formule avec la partie individuelle seulement :

$$\mathcal{F}_{\mathrm{inc}}(\boldsymbol{q}, t) = \int_0^\infty G_{\mathrm{s}}(\boldsymbol{r}, t)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{1.20}$$

Une seconde transformée de Fourier, temporelle désormais, permet de définir la loi de diffusion ou facteur de structure dynamique $S(\boldsymbol{q}, \omega)$

$$S(\boldsymbol{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty G(\boldsymbol{r}, t)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)} \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}t \tag{1.21}$$

[1] Le terme cohérent désigne le cas où les amplitudes diffusées s'ajoutent directement. Le rayonnement diffusé contient alors les informations sur les corrélations individuelles et collectives. Dans le cas incohérent, la phase est perdue et ce sont les intensités qui s'additionnent. Seule l'information individuelle est contenue dans le rayonnement diffusé.

Cette dernière grandeur est directement proportionnelle à la section efficace différentielle de diffusion, c'est-à-dire à l'intensité de rayonnement diffusée par le système par unité d'énergie et d'angle solide $\mathcal{I}(\boldsymbol{q}, \omega)$. Cet aspect sera abordé plus en détails au chapitre 4 traitant de la diffusion de rayonnement.

1.2 Structure des ferrofluides

L'étude structurale des ferrofluides peut s'incrire dans le cadre plus large de l'étude des systèmes dipolaires qui a été à l'origine d'un intérêt conséquent pendant de nombreuses années. Ces recherches étaient principalement motivées par le calcul de constantes diélectriques et la compréhension des phénomènes de solvatation [28, 29] dans les solvants dipolaires. Deux types de suspensions colloïdales de particules magnétiques doivent cependant être distingués : les ferrofluides et les fluides magnétorhéologiques [30]. Les premiers, objet de la présente étude, sont des dispersions de nanoparticules présentant un moment magnétique permanent du fait des propriétés ferro- ou ferrimagnétiques du matériau qui les constitue. Les seconds sont des dispersions de particules microniques qui présentent un comportement paramagnétique, à savoir que le moment dipolaire des particules dépend du champ appliqué et s'annule en l'absence de champ. Les interactions magnétiques sont en outre beaucoup plus efficaces, le mouvement brownien ayant un effet minime du fait de la grande taille des particules [31]. Une conséquence importante est qu'un fluide magnétorhéologique présente des effets non newtoniens sous l'action d'un champ extérieur appliqué, ce qui justifie la dénomination employée. Pour les ferrofluides, nous verrons que les effets mesurés restent newtoniens sous champ [4, 32, 33], le mouvement brownien étant prédominant pour des particules de cette taille.

Depuis les années 1970, le développement des ferrofluides a été à l'origine de questionnements parallèles, en particulier sur la structure de telles suspensions. Les premières fabrications [34] ont été suivies des travaux théoriques précurseurs de Pincus [35] et de Gennes [36]. Le potentiel dipolaire (équation 1.22) est, par rapport aux systèmes isotropes, une première source d'anisotropie :la forme des particules restant sphériques, seule l'interaction étant anisotrope. Il couple non seulement les orientations relatives des dipôles mais également l'orientation de ces derniers par rapport au vecteur séparant les deux particules :

$$U_{\text{dip}}(\boldsymbol{r}_{ij}) = \frac{\mu_\circ}{4\pi r_{ij}^3}\left[\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j - \frac{3\left(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{r}_{ij}\right)\left(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{r}_{ij}\right)}{r_{ij}^2}\right] \tag{1.22}$$

Si son amplitude est suffisamment faible comparée à l'énergie thermique, son effet, moyenné sur les orientations, est analogue à celui de la composante de Keesom de l'interaction de van der Waals [37, 36]. Cette composante attractive a stimulé les recherches sur l'existence pour les sphères dures dipolaires d'une phase liquide due à cette attraction, phase absente du diagramme de phase des sphères dures.

Dans le cas où l'amplitude est plus grande que l'agitation thermique, il s'agit d'une interaction à longue portée avec une décroissance en $1/r_{ij}^3$, dont le signe dépend à la fois des positions et

orientations respectives des deux dipôles, la conformation la plus stable étant l'alignement tête à queue de deux dipôles. Cette dernière conformation permet d'envisager a priori de multiples structures d'agrégation en l'absence ou en présence d'un champ extérieur : clusters, chaînes, boucles, ...La présence de telles structures dans les ferrofluides réels est loin d'être systématique et seules des expériences récentes ont pu révéler leur existence pour des interactions magnétiques importantes (*cf* § 1.2.1).
Les cartes d'interaction entre deux dipôles sont représentées sur la figure 1.1 suivante dans les orientations respectives perpendiculaire et parallèle, toute autre orientation pouvant s'écrire comme une combinaison des deux.

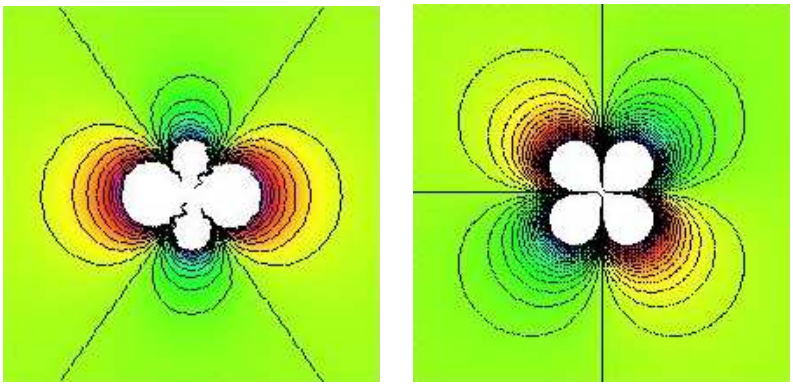

FIG. 1.1 – *Gauche [→→] :* Interactions de deux dipôles parallèles. *Droite [→↓] :* Interactions de deux dipôles perpendiculaires. Les zones rouges désignent les zones les plus attractives, les régions bleu-vertes sont les plus répulsives.

Pour deux dipoles parallèles, on vérifie sur la figure 1.1 que la configuration tête-queue est favorable en revanche la juxtaposition côte à côte est alors la plus instable. L'interaction dans le cas antiparallèle s'obtient simplement en inversant le signe dans l'équation 1.22, la juxtaposition devenant la configuration la plus stable. Dans le cas où les dipôles seraient perpendiculaires, on observe que la plus grande stabilité est atteinte lorsqu'on s'approche de la conformation tête à queue. Une revue récente [38] résume les résultats obtenus à ce jour concernant l'organisation des systèmes dipolaires et en particulier l'effet d'une perturbation extérieure sur cette dernière.
Nous allons maintenant envisager les principaux résultats concernant la structure des ferrofluides obtenus à ce jour. Dans un premier temps, les observations expérimentales en l'absence et présence d'un champ extérieur seront exposées (§ 1.2.1). Ensuite les descriptions théoriques de la structure par l'emploi des équations intégrales (§ 1.2.2) puis des simulations numériques (§ 1.2.3) seront présentées.

1.2.1 Résultats expérimentaux

La mise en œuvre de techniques expérimentales permettant d'élucider la structure des ferrofluides s'est développée avec plus de difficulté que les investigations théoriques. D'une part la

mise au point des techniques et d'autre part la préparation d'échantillons aux propriétés contrôlées ont limité la progression. La difficulté principale dans la préparation des échantillons réside dans la stabilité colloïdale, à savoir éviter la flocculation, et le contrôle de la dispersion des particules, c'est-à-dire la présence ou l'absence d'agrégats. Ces deux paramètres devant être vérifiés lors de l'application d'un champ magnétique externe.
En conséquence, c'est seulement très récemment qu'il a été possible d'entrevoir les propriétés structurales caractéristiques. Les principales techniques utilisées reposent sur la diffusion de rayonnement aux petits angles de rayons X [39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49] ou de neutrons [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Jusqu'à maintenant aucune de ces études n'a été à même d'identifier de façon univoque une des structures d'agrégation décrites préalablement.
En l'absence de champ magnétique, pour des systèmes très magnétiques, il existe toutefois depuis peu des images directes de ces structures d'agrégation à champ nul dans la phase liquide obtenues par CryoTEM (microscopie électronique à transmission d'une coupe après trempe de l'échantillon dans l'azote liquide). Il s'agit soit de particules isolées de bactéries magnétotactiques [61] dont la dispersion en suspension ne serait pas stable du fait de leur taille, de particules de fer métallique en suspension dans des solvants organiques [62, 63] ou enfin même de particules de magnétite avec des tailles suffisamment grandes ($d > 16$ nm) dans des solvants organiques [64]. Plus généralement, le critère principal pour observer de telles structures réside donc dans le contrôle précis de toutes les interactions entre les particules et en particulier du rapport entre les interactions isotropes, assurant la stabilité de la suspension, et la partie dipolaire. Ensuite, la réalisation, avec cette dernière contrainte, d'échantillons suffisamment concentrés pour que l'effet des interactions se manifeste est loin d'être aisée. Ainsi une majorité d'études est restreinte aux propriétés des particules individuelles [53, 54, 56, 57, 59, 60] : forme, taille de la couche de surface (oxydation ou surfactant), propriétés magnétiques. Une approche plus récente a été de garantir en premier lieu la stabilité colloïdale de l'échantillon à l'aide de fortes répulsions électrostatiques modérées par la salinité de la solution, soit pour des nanoparticules d'oxyde brutes [51, 52, 55], soit pour des particules de type *core-shell* consituées d'un cœur magnétique et d'une coquille de silice [47, 48, 49]. C'est dans ce cadre que notre étude s'inscrit. Dans cette limite, la présence d'agrégats en l'absence de champ extérieur est exclue du fait de la présence des répulsions électrostatiques. L'interaction dipolaire est une perturbation plus ou moins forte de cette répulsion. Des résultats récents obtenus par plusieurs groupes et différentes techniques concordent et ce point fera l'objet d'une discussion plus détaillée ultérieurement. Il est à noter que des résultats récents de diffusion de neutrons et de rayons X sur des ferrofluides, dont la densité de charge surfacique et donc la stabilité est contrôlée par le pH, montrent l'existence d'un régime où la suspension est composée d'agrégats de dimension fractale 1,62 [65]. L'origine de cette agrégation semble être l'interaction dipolaire.

En présence d'un champ appliqué, il est légitime de s'attendre, au vu de la forme du potentiel, à la formation de chaînes alignées dans le sens du champ. C'est ce qui est observé pour les fluides magnétorhéologiques [66]. Pour les ferrofluides, aucun résultat concluant n'a été publié

à ce jour. Dans la référence [41], la formation de clusters est suggérée à partir de mesures dynamiques sous un champ magnétique. Des études parallèles de diffusion de rayons X [44], de mesures diélectriques [45] couplées à une simulation de type Monte-Carlo sur des systèmes polydisperses [42, 43, 46], montrent que pour le système choisi le potentiel dipolaire n'est qu'un facteur déclenchant d'une agrégation dominée par les forces de van der Waals. La simulation de type Monte Carlo fait apparaître des clusters même en champ nul, l'existence de ces derniers étant confirmée par diffusion de rayon X aux petits angles. L'échantillon utilisé était une suspension dans l'acide oléique commercial, dont la dispersion des particules n'était pas contrôlée. Une étude de diffusion de neutrons polarisés aux petits angles [67], a laissé apparaître sous l'effet d'un champ appliqué une organisation pseudocrystalline avec une symétrie hexagonale pour des échantillons surfactés. Le résultat est plutôt surprenant, étant donné la concentration plutôt modérée de nanoparticules ($\phi = 0{,}01 - 0{,}06$) et la nature de la stabilisation. Le rôle des surfactants, en particulier des molécules libres, dans la formation de ces structures étendues reste à déterminer. Enfin des études couplées de diffusion de neutrons et de rhéologie en présence d'un champ magnétique extérieur recourent à l'existence de chaînes pour interpréter les résultats obtenus [58]. Il est à noter que d'autres techniques plus macroscopiques ont été employées pour mettre en évidence ces structures [68].

1.2.2 Équation intégrales

Une méthode de choix pour étudier la structure des suspensions colloïdales est l'utilisation des équations intégrales qui relient différentes fonctions de corrélation au potentiel d'interaction. La fonction centrale est la fonction de corrélation totale $h(\boldsymbol{r})$ définie comme $1-g(\boldsymbol{r})$ où $g(\boldsymbol{r})$ est la fonction de corrélation de paires. L'équation d'Ornstein-Zernike [69] constitue la base de cette démarche en introduisant la fonction de corrélation directe $c(\boldsymbol{r})$ dans le calcul de la fonction de corrélation totale $h(\boldsymbol{r})$:

$$h(\boldsymbol{r}_{12}) = c(\boldsymbol{r}_{12}) + n \int c(\boldsymbol{r}_{13}) h(\boldsymbol{r}_{32}) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_3 \tag{1.23}$$

La corrélation totale $h(\boldsymbol{r})$ entre deux particules 1 et 2 est considérée comme la somme d'une corrélation directe $c(\boldsymbol{r})$ à laquelle s'ajoutent toutes les corrélations indirectes au travers de toute particule intermédiaire 3. Il manque cependant une équation de fermeture pour résoudre le système et en particulier pour introduire la dépendance de ces fonctions vis-à-vis du potentiel interparticulaire $\mathcal{V}(\boldsymbol{r})$. Il n'y pas d'équations exactes mais plusieurs niveaux d'approximation peuvent être utilisés :

- HyperNetted Chain (HNC)

$$g(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(\boldsymbol{r}) + h(\boldsymbol{r}) - c(\boldsymbol{r})} \tag{1.24}$$

  Particulièrement adaptée aux potentiels à longue portée comme le potentiel coulombien.

- Percus-Yevick (PY)

$$g(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{V}(\boldsymbol{r})}(1 + h(\boldsymbol{r}) - c(\boldsymbol{r})) \tag{1.25}$$

Obtenue par linéarisation partielle de l'exponentielle, plus adaptée pour les potentiels à courte portée.

- Mean Spherical Approximation (MSA)

$$\begin{cases} g(r) = 0, r < \sigma \\ c(\boldsymbol{r}) = -\beta\mathcal{V}(\boldsymbol{r}), r > \sigma \end{cases} \tag{1.26}$$

où σ représente la taille d'un cœur dur. La linéarisation a ici été menée plus avant afin d'obtenir des solutions analytiques pour une plus grande variété de potentiels interparticulaires mais avec la contrainte importante $\beta\mathcal{V}(\boldsymbol{r}) \ll 1$.

Les premiers résultats pour les systèmes dipolaires ont été proposés par Wertheim [70] en considérant les sphères dures dipolaires dans le cadre de l'approximation MSA. En fait, la méthode est plus générale car elle décompose les fonctions de corrélations sous la forme suivante :

$$h(\boldsymbol{r}_{12}) = h_s(\boldsymbol{r}_{12}) + h_D(\boldsymbol{r}_{12})D(1,2) + h_\Delta(\boldsymbol{r}_{12})\Delta(1,2) \tag{1.27}$$

avec

$$D(1,2) = 3(\boldsymbol{u}_1.\hat{\boldsymbol{r}}_{12})(\boldsymbol{u}_1.\hat{\boldsymbol{r}}_{12}) - \boldsymbol{u}_1 \cdot \boldsymbol{u}_2 \tag{1.28}$$

$$\Delta(1,2) = \boldsymbol{u}_1 \cdot \boldsymbol{u}_2 \tag{1.29}$$

où $\boldsymbol{u}_i$ et $\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}$ désignent respectivement le vecteur dipolaire unitaire de la particule i et le vecteur unitaire reliant le centre des deux dipoles i et j. On reconnaît dans l'expression de $D(1,2)$ la partie regroupant la dépendance angulaire de l'interaction dipôle-dipôle. La décomposition permet en fait de séparer les différents termes pour des raisons de symétrie et ainsi d'éliminer des couplages entre eux. En particulier pour la partie h_s à symétrie sphérique, la résolution est indépendante et est connue pour de nombreux potentiels isotropes. Le cas des particules complètement alignées dans un champ magnétique extérieur [71] a été traité dans cette approximation dans le but de comparer avec une expérience de diffusion de neutrons [50]. Les résultats expérimentaux obtenus alors n'ont pas permis de valider cette théorie. De nombreux travaux, principalement dans le but de construire le diagramme de phase du système et en particulier pour identifier une éventuelle phase liquide, ont fait suite à celui de Wertheim malheureusement presque tous en considérant uniquement le cas des sphères dures, et principalement dans le but de décrire le diagramme de phase des sphères dures dipolaires. Une solution dans le cadre de l'approximation HNC [72] pour les sphères dures dipolaires a été mise au point ultérieurement en utilisant une méthode analogue.

Pour des potentiels plus réalistes, la plupart des études se sont concentrées sur le potentiel de Stockmayer constitué de la composante dipolaire à laquelle s'ajoute une contribution isotrope de type Lennard-Jones :

$$\mathcal{V} = U_{\text{dip}} + 4\epsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right) \tag{1.30}$$

Cependant pour ce potentiel, très utilisé dans les simulations numériques, il n'existe pas de solutions analytiques.

Plus récemment [73], l'utilisation d'un potentiel de Yukawa attractif à la place du potentiel de Lennard-Jones a conduit à une expression analytique dans le cadre de l'approximation sphérique moyenne (MSA).

$$U_{\text{Yukawa}}(r) = \frac{U_\circ}{\kappa r} \mathrm{e}^{-\kappa(r-d)} \tag{1.31}$$

Cette modélisation fait apparaître une coexistence gaz-liquide et ne présente pas de chaînes quand l'intensité de l'interaction dipolaire est de l'ordre de $k_\mathrm{B}T$ à l'opposé des sphères dures.

1.2.3 Simulations numériques

Le progrès des instruments de calculs scientifiques a été à l'origine du développement des simulations numériques sur les systèmes dipolaires principalement dans les années 1990 même si quelques études existaient préalablement [74]. Les deux techniques utilisées étaient la dynamique moléculaire et la simulation Monte Carlo, les objectifs principaux étant d'identifier les phases et les structures formées par les systèmes en champ nul ou en présence d'un champ extérieur.

Dans le cas d'un fort couplage dipolaire, Wei *et coll.* ont montré par dynamique moléculaire qu'en augmentant la concentration [75, 76], une phase ferromagnétique de type nématique apparaissait. L'étude des diagrammes de phases pour les sphères dures dipolaires par Monte Carlo dans l'ensemble canonique (N, V, T) [77, 78] n'a pas montré l'existence de la phase liquide recherchée jusqu'alors mais la formation spontanée de structures de chaînes. Les chaînes ne sont pas rigides et même si la taille moyenne des chaînes est une constante, elles sont en permanente recombinaison, ce qui a été à l'origine de la comparaison avec les polymères vivants [79]. Des études complémentaires par Monte Carlo dans l'ensemble isobare-isotherme (N, P, T) [80] pour des sphères dures, et dans l'ensemble de Gibbs pour un potentiel de Stockmayer modifié [81], ont montré que la formation des chaînes de dipôles empêchait l'existence de la phase liquide. Cette observation a été confirmée par diverses théories [82, 83, 84] et d'autres simulations de type Monte Carlo [85]. L'ordre orientationnel spontané a également été examiné dans les clusters pour 13 particules avec le potentiel de Stockmayer par Monte Carlo [86]. Diverses structures sont alors obtenues et on note une persistance de l'organisation lorsque la température est augmentée. Une revue résume tous les résultats obtenus jusqu'en 2000 concernant les conséquences thermodynamiques de la présence d'une contribution dipolaire dans le potentiel [87]. Un diagramme de phase pour les sphères dures dipolaires peut être trouvé dans la référence [38].

L'étude de la formation de structures sous champ magnétique a été étudiée par Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs [88, 89, 90] pour le potentiel de Stockmayer. Là encore la coexistence liquide-gaz n'est pas observée. Les auteurs concluent sur la difficulté de choisir un potentiel d'interaction en particulier pour les ferrofluides stabilisés par répulsion électrostatique et concluent qu'une meilleure compréhension des interactions non-dipolaires est essentielle. Plus récemment et parallèlement à notre étude, des travaux concernant la structure et les propriétés magnétiques des ferrofluides avec un potentiel de Stockmayer ont été menées par dynamique de Langevin [91, 92, 93, 94, 95, 96]. Les résultats obtenus seront discutés plus en détails ulté-

rieurement. Enfin, une simulation mésoscopique de type Lattice-Boltzmann à deux dimensions a été entreprise dernièrement [97]. Des structures d'agrégation même à champ nul sont observées mais les systèmes considérés présentent une interaction dipolaire très forte par rapport aux ferrofluides réels.

1.3 Propriétés dynamiques des ferrofluides

Avant de décrire plus précisément les propriétés dynamiques spécifiques aux ferrofluides, nous allons considérer les caractéristiques générales de la dynamique des objets colloïdaux, en particulier les conséquences du mouvement brownien caractéristique de ces dispersions sur la modélisation de leur dynamique.

1.3.1 Dynamique des suspensions colloïdales

La première étape consiste à définir quelles sont les échelles de taille et de temps pertinentes pour le phénomène étudié.

Tailles et temps caractéristiques

De façon générale[2], un objet colloïdal se définit par une taille comprise entre le nanomètre et le micromètre, tailles intermédiaires entre les limites bien décrites du macroscopique et du microscopique. Ces dimensions particulières conduisent à des phénomènes spécifiques qui font l'intérêt de ces objets. Les temps caractéristiques de la dynamique se définissent de la façon suivante [98, 99] :

- *temps de relaxation des vitesses* : temps inertiel de translation, c'est-à-dire le temps mis par une particule sphérique de masse volumique ρ, de rayon a dans un milieu de viscosité η pour atteindre sa vitesse limite (stationnaire)

$$\tau_B = \frac{m}{f^t} = \frac{2}{9}\frac{\rho a^2}{\eta} \tag{1.32}$$

- *temps de relaxation des vitesses angulaires* : temps inertiel pour la rotation

$$\tau_R = \frac{I}{f^r} = \frac{\rho a^2}{\eta} \tag{1.33}$$

- *temps de relaxation structurale* : temps mis par la particule pour parcourir son rayon par diffusion

$$\tau_I^t = \frac{a^2}{D_\circ^t} = \frac{6\pi\eta a^3}{k_B T} \tag{1.34}$$

[2] c'est la définition de l'UICPA.

- *temps de relaxation structurale angulaire* : temps mis par la particule pour tourner d'un radian

$$\tau_{\mathrm{I}}^{\mathrm{r}} = \frac{1}{D_{\circ}^{\mathrm{r}}} = \frac{8\pi\eta a^3}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{4}{3}\tau_{\mathrm{I}}^{\mathrm{t}} \tag{1.35}$$

Les ordres de grandeurs de ces temps caractéristiques pour des particules de maghémite de rayons de 3,5, 5 et 6,5 nanomètres sont réunis dans le tableau 1.1.

Rayon (nm)	τ_{B} (ps)	τ_{R} (ps)	$\tau_{\mathrm{I}}^{\mathrm{t}}$ (µs)	$\tau_{\mathrm{I}}^{\mathrm{r}}$ (µs)
3,5	16	69	0,18	0,23
5,0	32	143	0,51	0,68
6,5	53	240	1,12	1,50

TAB. 1.1 – Temps caractéristiques pour des suspensions de particules de maghémite dans l'eau.

Équations de FOKKER-PLANCK et de LANGEVIN

La première constatation est que ces temps sont longs pour des simulations par dynamique moléculaire. De plus, une particule de maghémite est constituée d'environ 10^4 atomes entourés par un nombre encore plus important de molécules de solvant ce qui rend toute simulation numérique à l'échelle atomique pendant d'aussi longues durées illusoire étant données les capacités de traitement des processeurs actuels. La description adaptée est donc mésoscopique ou à gros grains (*coarse-grained*), à savoir moins précise que la description microscopique exhaustive et laborieuse, mais bien plus riche que la description macroscopique qui ne renseigne pas sur la dynamique individuelle des particules.

Les suspensions de particules colloïdales seront donc traitées par le modèle mésoscopique du *gaz de soluté* évoqué précédemment. Les trajectoires des molécules de solvant ainsi que celles des molécules des solutés autres que les particules ne seront pas calculées explicitement mais on considérera que les particules colloïdales sont dispersées dans un continuum caractérisé par des grandeurs moyennes telles que la viscosité et la permittivité diélectrique. Il s'agira également de traduire le rôle de thermalisation du solvant[3], l'agitation thermique provoquant des chocs aléatoires sur les particules. Ainsi nous sommes en présence d'un gaz de particules browniennes dont il nous reste à décrire la dynamique non déterministe. Par analogie avec la mécanique déterministe où les équations de LIOUVILLE et de NEWTON coexistent, deux voies sont possibles [100, 101, 98, 102] pour décrire ces suspensions :

- L'étude de l'évolution de la densité de probabilité dans l'espace des phases par des équations du type FOKKER-PLANCK, analogue brownien de l'équation de LIOUVILLE. Pour une particule, on trouve :

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r},t) = -\frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r},t) + \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}\cdot\left\{\left([\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{r}}\Phi(\boldsymbol{r})] + f\frac{\boldsymbol{p}}{m} + fk_{\mathrm{B}}T\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}}\right)P(\boldsymbol{p},\boldsymbol{r},t)\right\} \tag{1.36}$$

[3] l'ensemble thermodynamique d'étude sera donc l'ensemble canonique (N, V, T).

où P est la densité de probabilité, $\boldsymbol{p}$ la quantité de mouvement, $\boldsymbol{r}$ la position, m la masse, Φ l'énergie potentielle et f la friction.

- L'étude des trajectoires dans l'espace des phases grâce à des équations différentielles stochastiques de Langevin [103] analogues des équations de Newton. Pour une particule isotrope :

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \boldsymbol{F} - f\boldsymbol{v} + \boldsymbol{\xi} \tag{1.37}$$

où $\boldsymbol{v}$ est la vitesse de la particule, m sa masse, $\boldsymbol{F}$ la force qu'elle subit, f la friction, et $\boldsymbol{\xi}$ est une force aléatoire telle que $\langle\boldsymbol{\xi}\rangle = \boldsymbol{0}$ et $\langle\boldsymbol{\xi}(t)\cdot\boldsymbol{\xi}(t')\rangle = \Gamma\delta(t-t')$ où Γ est une constante. Ces conditions traduisent les effets des collisions avec les molécules de solvant.

Description à l'échelle de temps Smoluchowski

Une autre remarque issue des chiffres du tableau 1.1 est la grande différence entre les temps inertiels et les temps de relaxation structurale. La signification physique est que la particule atteint alors très rapidement sa vitesse limite par rapport au temps caractéristique du mouvement ($\simeq \tau_\mathrm{I}$). Il est donc possible de s'abstraire des vitesses et de restreindre l'étude du mouvement à l'espace des configurations pour la dynamique qui nous intéresse. On parle alors d'échelle de temps de Smoluchowski [104] ou de diffusion ($\tau_\mathrm{D} > \tau_\mathrm{B},\ \tau_\mathrm{R}$) par comparaison à l'échelle de temps Fokker-Planck ($\tau_\mathrm{FP} < \tau_\mathrm{B},\ \tau_\mathrm{R}$) où le mouvement est encore de type ballistique et non diffusif [100].

L'équation de Fokker-Planck (1.36) devient alors l'équation de Smoluchowski suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\boldsymbol{r},t) = D_\circ\nabla_r\cdot\left[\beta\left(\nabla_r\Phi\right)P(\boldsymbol{r},t) + \nabla_r P(\boldsymbol{r},t)\right] \tag{1.38}$$

Parallèlement, l'équation de Langevin (1.37) devient suramortie ($\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} \to 0$), ce qui permet de négliger les termes inertiels, et se réduit à une équation de Langevin sur les positions à l'origine de l'algorithme de simulation d'Ermak [105] :

$$\boldsymbol{v} = \frac{d\boldsymbol{r}}{dt} = \frac{1}{f}\left(\boldsymbol{F} + \boldsymbol{\xi}\right) \tag{1.39}$$

Équivalence stochastique Smoluchowski/Langevin-Ermak

Jusqu'à présent les descriptions probabiliste et en terme de trajectoire ont été menées de front sans comparaison. Le but de ce paragraphe est de voir si ces deux formalismes sont équivalents. En effet, le formalisme de Smoluchowski est préféré par les théoriciens parce qu'il est facile de se ramener à une manipulation d'opérateurs analogue au formalisme de Liouville. L'équation de Langevin sur les positions est une équation différentielle stochastique préférée par les numériciens car elle représente les équations du mouvement et parce qu'il est plus facile

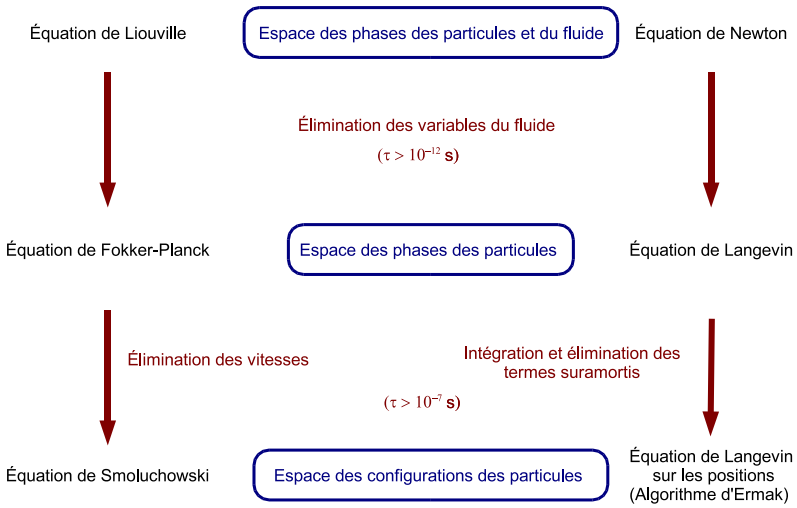

FIG. 1.2 – Synoptique de la démarche. τ est le temps caractéristique de l'étude du phénomène. [98, 101]

de l'intégrer par itérations successives. Ce problème difficile a été abordé par ITÔ et STRATONOVICH [106]. En fait, l'équation différentielle stochastique de LANGEVIN peut être intégrée par différentes méthodes. Plusieurs équations de FOKKER-PLANCK différentes lui correspondent alors suivant la méthode choisie. Le choix d'intégration fait par ITÔ donne la bonne correspondance entre les deux équations pour le problème qui nous occupe même si les règles d'intégration usuelles ne s'appliquent plus dans ce cas (il faut faire intervenir des intégrales stochastiques) [102]. Par ailleurs, il est possible de montrer que l'on retrouve l'équation de LANGEVIN sur les positions en appliquant l'équation de SMOLUCHOWSKI pour une durée infinitésimale Δt. C'est ainsi que nous allons procéder pour construire notre algorithme pour un système plus complexe qu'une particule isotrope.

La démarche décrite jusqu'ici est traitée dans le détail par TOUGH *et al.* [107] et résumée dans la figure 1.2 ci-dessus.

Résultats généraux

L'application de ces dernières équations aux grandeurs définies précédemment comme les fonctions de corrélations de van Hove conduit à des résultats intéressants [98, 99, 108, 109]. En effet, pour une suspension diluée, à savoir sans interactions entre particules, on peut montrer que les fonctions intermédiaires de diffusion décroissent de façon exponentielle :

$$\mathcal{F}_{\text{coh}}(\boldsymbol{q},t) = S(\boldsymbol{q})\,\mathrm{e}^{-q^2 D_\circ^{\text{t}} t} \tag{1.40}$$

$$\mathcal{F}_{\text{inc}}(\boldsymbol{q},t) = \mathrm{e}^{-q^2 D_\circ^{\text{t}} t} \tag{1.41}$$

où $S(\boldsymbol{q})$ est le facteur de structure et $D_\circ^{\mathrm{t}}$ le coefficient de diffusion translationnel à dilution infinie des particules. Dans le cas de particules en interactions, les écritures précédentes peuvent être généralisées en terme de coefficient de diffusion effectif D_{eff} :

$$\mathcal{F}_{\mathrm{coh}}(\boldsymbol{q},t) = S(\boldsymbol{q})\,\mathrm{e}^{-q^2 D_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{q})t} \tag{1.42}$$

$$\mathcal{F}_{\mathrm{inc}}(\boldsymbol{q},t) = \mathrm{e}^{-q^2 D_{\mathrm{s}} t} \tag{1.43}$$

Les grandeurs D_{s} et $D_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{q})$ requièrent quelques précisions supplémentaires :

- D_{s} est le coefficient d'autodiffusion (l'indice $_{\mathrm{s}}$ signifie *self*) et concerne la trajectoire d'une seule particule. On peut alors distinguer deux régimes. Aux temps courts $\tau_{\mathrm{B}} < t < \tau_{\mathrm{I}}$, la particule explore seulement son voisinage formé des particules les plus proches, un premier régime diffusif est alors observé. Aux temps longs, $\tau > \tau_{\mathrm{I}}$, la particule considérée a déjà exploré plusieurs cages et alors un second régime diffusif plus lent du fait de la gêne induite par les autres particules est constaté.
  La plupart des expériences de diffusion donnent accès au premier régime, le second pouvant être caractérisé par l'utilisation de traceurs. Dans le cas de simulations numériques, le calcul du coefficient d'autodiffusion est effectué à partir de la trajectoire des particules (*cf* chap.3).
- $D_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{q})$ est plus complexe car $\mathcal{F}_{\mathrm{coh}}$ contient des contributions individuelles et collectives. Tout dépend de la valeur de q par rapport à $q_{\max} = 2\pi/\bar{r}$ où $\bar{r}$ est la distance interparticulaire moyenne.
  - $q > q_{\max}$: Dans ce cas, peu de corrélations interparticulaires sont sondées et on retrouve en conséquence, du fait des petites distances considérées, la dynamique individuelle aux temps courts décrite au dessus.
  - $q < q_{\max}$: les corrélations individuelles sont alors négligeables et la dynamique collective de l'échantillon est contenue dans $D_{\mathrm{eff}}(\boldsymbol{q})$. Les expériences de diffusion conduisent dans ce cas aussi, en général, à la mesure des temps courts. La limite des temps longs est accessible par l'emploi de techniques mesurant la diffusion de gradients à l'échelle macroscopique.

Pour la rotation, dans le cas de suspensions diluées, l'utilisation de l'équation de Smoluchowski en tenant compte des composantes angulaires conduit à l'évolution suivante du vecteur $\boldsymbol{u}_i$ qui représente l'orientation d'un axe de la particule i [110] :

$$\langle \boldsymbol{u}_i(t)\cdot\boldsymbol{u}_i(0)\rangle = \mathrm{e}^{-2D_\circ^{\mathrm{r}} t} \tag{1.44}$$

De la même façon que pour la translation, l'équation précédente se généralise dans le cas de suspensions plus concentrées ou en présence d'interactions entre les particules.

1.3.2 Dans les ferrofluides

Dans les ferrofluides, du fait des applications pratiques, les principales études ont concerné les échelles de taille plutôt mésoscopiques, en particulier dans l'approche magnétohydrodyna-

mique [2, 111]. Les effets de champs magnétiques imposés sur la viscosité des suspensions ont suscité de nombreux travaux [4, 32, 33, 112].
Plus microscopiquement, la relaxation de l'orientation des dipôles a été modélisée historiquement dans le cadre plus large des milieux dipolaires et plus récemment plus précisément sur les ferrofluides [113, 114] : on constate de larges écarts par rapport à la relaxation sans interactions dipolaires. Cette relaxation peut résulter de la dynamique magnétique interne de la particule [115, 116, 117, 118, 119] ou de la diffusion rotationnelle des particules [120, 121], un ralentissement de la diffusion étant constaté lorsque l'amplitude du dipôle augmente.
En ce qui concerne la diffusion translationnelle, les mesures expérimentales existantes se situent à l'échelle macroscopique [122] ou sont effectuées sur des systèmes agrégés [41, 123]. Pour les premières, un modèle de type champ moyen a été proposé et décrit convenablement les résultats expérimentaux en présence d'un champ magnétique extérieur. Une étude théorique récente, basée sur une analogie avec les cristaux liquides, propose une autre interprétation [124, 125]. Ce dernier point mérite d'être étudié plus précisement. Dans ce but, l'approche couplée expérience/simulation est particulièrement bien adaptée : au chapitre 8 nous verrons comment ces deux méthodes renseignent sur l'influence du champ sur la diffusion à l'échelle macroscopique ainsi qu'à l'échelle de la particule.

Toutefois, avant de s'intéresser plus en détail aux propriétés structurales et dynamiques de ces suspensions, nous allons décrire le mode de synthèse de ces particules. Les principales propriétés seront également présentées en insistant sur la maîtrise des interactions entre particules, critère indispensable pour une bonne compréhension des phénomènes examinés ultérieurement.

Chapitre 2

Préparation des suspensions et contrôle des propriétés physico-chimiques

Sommaire

2.1 Synthèse et caractérisation 31
2.1.1 Aspects de la synthèse des nanoparticules 31
2.1.2 Propriétés magnétiques - détermination de la taille 32
2.2 Dispersion – modification de la surface 35
2.2.1 Stabilité des suspensions brutes-charge structurale 35
2.2.2 Modification de la surface par adsorption de citrates 36
2.2.3 Suspensions en milieu non aqueux 37
2.3 Maîtrise des interactions – stabilité 37
2.3.1 Diagrammes de phases 37
2.3.2 Potentiels interparticulaires 41

2.1 Synthèse et caractérisation

2.1.1 Aspects de la synthèse des nanoparticules

Les nanoparticules magnétiques constituant les ferrofluides sont généralement constituées d'oxydes mixtes de fer et d'un autre métal M sous la forme générale Fe_2MO_4 ou bien de particules métalliques. Ces dernières exigent des conditions de synthèse et de conservation particulièrement draconniennes (atmophère inerte, milieu anhydre) excluant toutes les applications pratiques immédiates. Ce sont donc les suspensions de particules d'oxydes qui constituent l'exemple le plus courant de ferrofluides.

Nous avons choisi d'étudier les propriétés structurales et dynamiques de suspensions de particules dont la synthèse était la mieux maîtrisée : la maghémite. La maghémite γ-Fe_2O_3 est

un oxyde de fer de structure spinelle inverse lacunaire synthétisé par voie douce lors d'une polycondensation alcaline [20, 126, 127, 128, 129].

La première étape consiste à synthétiser la magnétite Fe_3O_4 à partir de chlorures de fer (II) et (III) dans une solution d'ammoniaque molaire :

$$FeCl_2 + 2\,FeCl_3 + 4\,H_2O + 8\,NH_3 \longrightarrow Fe_3O_4 + 8\,NH_4^+ + 8\,Cl^- \tag{2.1}$$

Les particules obtenues sont alors anioniques. On ajoute de l'acide nitrique (HNO_3), pour oxyder partiellement les particules [130] et inverser leur charge de surface. Les particules, désormais chargées positivement, sont ensuite totalement oxydées en maghémite γ-Fe_2O_3 par ajout d'une solution de nitrate de fer (III). On obtient ainsi une suspension stable de particules cationiques avec les nitrates comme contre-ions en milieu acide. Dans la suite, on se référera à ce système en utilisant la dénomination de ferrofluide acide.

Par ajout d'hydroxyde de tétraméthylammonium, noté TMAOH, suivi de lavages à l'acétone pour éliminer les ions nitrate, on obtient des particules anioniques stables dont les contre-ions sont les TMA^+ ajoutés. Ce système sera appelé par la suite ferrofluide basique.

Chaque transformation est suivie par des étapes de lavage pour extraire les sels dissous ajoutés en excès ou les sous-produits de la transformation. L'étape de lavage se déroule de la façon suivante :

- Déstabilisation de la suspension par ajout d'acétone : les particules flocculent réversiblement et sont décantées à l'aide d'un aimant, le surnageant contenant les impuretés est aspiré.
- Restabilisation par ajout d'eau puis répétition des ajouts d'acétone.
- Extraction de l'acétone résiduelle à l'aide d'éther éthylique.
- Restabilisation par ajout d'eau et évaporation de l'éther restant par chauffage vers 50°C.

2.1.2 Propriétés magnétiques - détermination de la taille

Mesure d'aimantation

La mesure expérimentale de l'aimantation en fonction du champ appliqué est effectuée à l'aide d'un magnétomètre vibrant [131], pour *des champs magnétiques variant de 0 à 800 $kA \cdot m^{-1}$ (ce qui correspond à 1 tesla dans le vide). Pour exploiter cette mesure, on suppose que les particules sont des monodomaines[1] ferrimagnétiques [133], et que par conséquent leur moment magnétique μ est proportionnel à leur volume : $\mu = m_s \frac{\pi d^3}{6}$ où m_s est l'aimantation à l'intérieur des particules et d le diamètre. Hors champ magnétique imposé, l'orientation des moments magnétiques est dominée par le mouvement brownien. La suspension se comporte alors comme une assemblée de spins paramagnétiques : on parle de paramagnétisme géant. Si la fraction

[1] Cette supposition est raisonnable. En effet, une estimation de la taille à laquelle apparaissent des parois de Bloch conduit à plusieurs centaines d'angstrœms, ce qui est bien plus grand que la taille des particules. [132]

volumique ϕ est assez petite pour que les corrélations magnétiques entre particules soient suffisamment faibles, l'aimantation de la suspension suit la loi de Langevin :

$$M = \phi m_s \mathcal{L}_1\left(\frac{\mu_\circ \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}}{k_\mathrm{B}T}\right) \text{ avec } \mathcal{L}_1(\xi) = \frac{1}{\tanh(\xi)} - \frac{1}{\xi} \tag{2.2}$$

On obtient donc une courbe qui présente l'allure suivante :

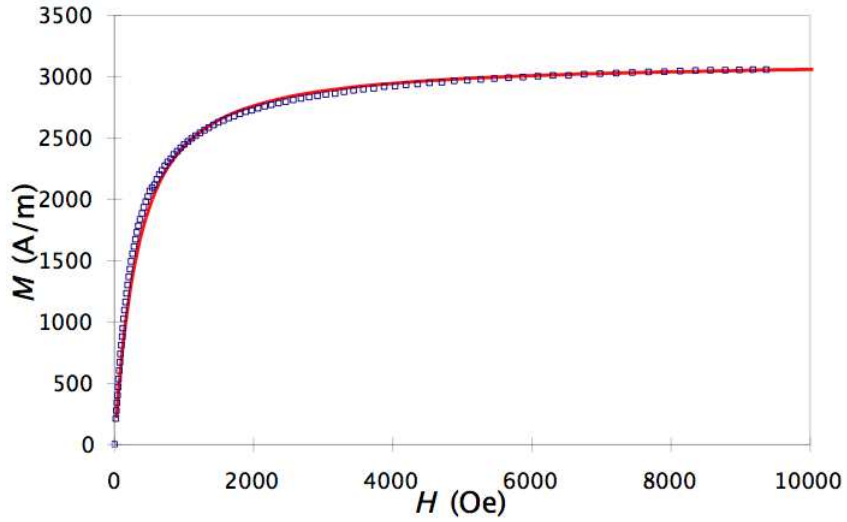

Fig. 2.1 – Courbe d'aimantation : les cercles représentent les points expérimentaux correspondent à l'échantillon B avec $\phi = 0{,}01$ (*cf* Tab. 2.1) et la ligne continue à l'ajustement numérique en considérant la distribution en taille des particules.

À partir de la courbe 2.1, il est possible d'extraire plusieurs informations sur le magnétisme de l'échantillon connaissant la fraction volumique de l'échantillon :

- En premier lieu, la valeur à saturation, $M_{\mathrm{sat}} = m_\mathrm{s}\phi$, permet de connaître l'aimantation du matériau. Dans le cas présent, l'aimantation volumique moyenne m_s à l'intérieur des particules a été mesurée à 3,1 10^5 A $\cdot$ m^{-1}, valeur inférieure à celle du matériau massique (4,2 10^5 A $\cdot$ m^{-1}) à cause d'une désorganisation des spins de la surface des particules.
- La susceptibilité $\chi_\circ$, à savoir la pente à l'origine, permet de connaître l'intensité des interactions magnétiques entre particules. En effet, il est possible de définir une grandeur adimensionnée γ qui compare les interactions dipolaires à l'agitation thermique :

$$\gamma = \frac{\mu_\circ \mu^2}{k_\mathrm{B}T\bar{r}^3} \tag{2.3}$$

où μ est le moment dipolaire et $\bar{r}$ la distance interparticulaire moyenne. Cette grandeur γ est directement proportionnelle à la susceptibilité $\gamma = 3\chi_\circ$.

En outre, γ est directement proportionnel à la fraction volumique ϕ. Si plus généralement, on souhaite évaluer l'intensité des interactions magnétiques entre deux particules, la grandeur pertinente est γ/ϕ, indépendante de la fraction volumique. Cette grandeur se rapproche à un facteur géométrique près de la grandeur adimensionnée préférée par certains théoriciens [87], à savoir l'énergie dipolaire de deux particules au contact comparée à l'énergie thermique μ^{*2} :

$$\mu^{*2} = \frac{\mu_\circ \mu^2}{k_\mathrm{B} T d^3} = \frac{1}{24}\frac{\gamma}{\phi} \tag{2.4}$$

où d est le diamètre particulaire. Pour les suspensions de maghémite étudiées, l'ordre de grandeur de γ/ϕ est de 10 à 40 environ soit 0,5 à 2 pour μ^{*2}. D'autre part, L'interaction avec le champ extérieur est mesurée par :

$$\xi = \frac{\mu_\circ \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H}}{k_\mathrm{B} T} \tag{2.5}$$

La courbe d'aimantation permet non seulement de déterminer les propriétés magnétiques des échantillons mais renseigne également sur la distribution en taille de la suspension.

Distribution en taille

L'aimantation d'une assemblée de particules polydisperses est une moyenne en volume de l'aimantation et peut donc se calculer à l'aide de la distribution en taille $P(d)$ par la formule suivante :

$$M = M_\mathrm{sat} \frac{\displaystyle\int_0^\infty d^3 \mathcal{L}_1(\xi(d)) P(d) \mathrm{d}d}{\displaystyle\int_0^\infty d^3 P(d) \mathrm{d}d} \tag{2.6}$$

La connaissance de l'aimantation en fonction du champ permet en conséquence d'estimer le diamètre ainsi que la polydispersité à la fin de la synthèse via un ajustement numérique de la courbe expérimentale. L'ajustement de l'aimantation permet de montrer via la loi de Langevin que la distribution de population suit de façon convenable la loi log-normale (loi de Gauss pour le logarithme néperien) suivante [111], originellement issue d'analyses de micrographies TEM d'échantillons analogues [134] :

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2\sigma^2}\left(\ln \frac{d}{d_\circ}\right)^2} \tag{2.7}$$

où d est le diamètre des particules.

À la fin la procédure usuelle de synthèse, la distribution en taille des particules obtenues est celle de l'échantillon A (*cf* Tab. 2.1). Selon les conditions de synthèse (en particulier le pH), il est possible d'obtenir des particules dont le diamètre $d_\circ$ varie entre 4 et 10 nm. Ultérieurement on procède à un tri en taille pour réduire la polydispersité. La technique préférentielle est ici la séparation de phases colloïdale [128] (explicitée plus loin *cf* §2.3.1) plutôt que la centrifugation

ou la chromatographie d'exclusion stérique parce que ces deux dernières techniques impliquent une dilution importante incompatible avec les mesures qui nous intéressent. Il est à noter que de nouvelles techniques de séparation ont récemment vu le jour grâce au développement des applications biomédicales comme la séparation magnétique [135] et la FFFF (flow field-flow fractionation) [136]. Ces méthodes exigeant un appareillage spécifique et une mise au point délicate n'ont pas été utilisées.

Les caractéristiques des distributions en taille des deux échantillons utilisés dans cette étude sont regroupées dans le tableau 2.1 et les distributions sont représentées sur le graphe 2.2.

Échantillon	$d_\circ$ (nm)	σ	s (nm)
A	7,0	0,35	2,5
B	9,8	0,25	2,5

TAB. 2.1 – Caractéristiques des échantillons utilisés dans ce travail. $d_\circ$ et σ sont les paramètres de la distribution log-normale. s est l'écart type de la distribution.

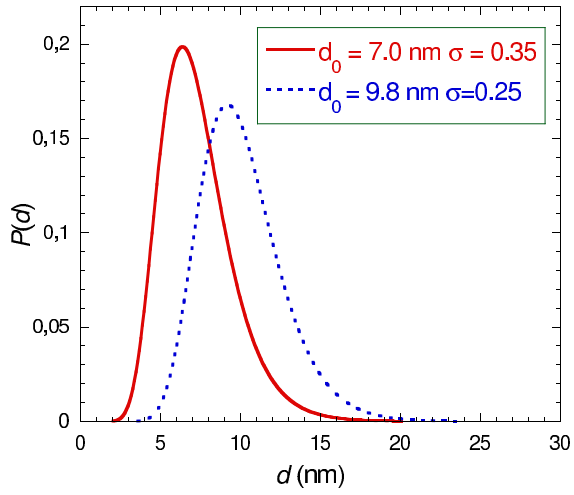

FIG. 2.2 – Distribution en taille des échantillons

2.2 Dispersion – modification de la surface

2.2.1 Stabilité des suspensions brutes-charge structurale

La mesure de la charge des particules requiert l'utilisation de techniques électrocinétiques non disponibles dans le cadre de cette étude. La charge structurale des particules a été estimée à l'aide d'un couplage de techniques pH-métrique et conductimétrique en utilisant la méthode

développée par [137]. La mesure conduit à une surface proche de 0,5 nm^2 pour une charge élémentaire e. La charge structurale d'une particule est donc de l'ordre de 300 e. Même si de nombreux contre-ions se condensent sur la surface des particules, la stabilité des suspensions reste assurée par les répulsions électrostatiques entre surfaces de même signe pour des conditions de pH extrêmes (inférieur à 3 ou supérieur à 12). Les paragraphes suivants visent à étendre le domaine de stabilité de ces suspensions au pH physiologique ainsi qu'aux milieux non aqueux.

L'inconvénient majeur de ces suspensions brutes est en effet leur pH très éloigné de la neutralité limitant ainsi les applications potentielles et interdisant les utilisations biologiques. La répulsion étant assurée par les charges de surface, il a fallu modifier les propriétés de surface de ces particules en adsorbant des molécules. Il s'agit soit de polymères hydrosolubles comme le dextran ou bien de polyacides carboxyliques qui sont de bons ligands des ions fer comme l'acide citrique. Nous nous limiterons à ces derniers car la polydispersité de greffage des premiers induirait une polydispersité de taille supplémentaire et compliquerait davantage les études dynamiques.

2.2.2 Modification de la surface par adsorption de citrates

La multiplicité des complexes fer-citrate observés [138] ainsi que leur interaction forte dans les milieux naturels a conduit à choisir le citrate (*cf* Fig. 2.3) pour modifier la surface des particules. L'acide citrique (pK_a : 3,14 ; 4,77 et 6,39) présente à pH neutre trois fonctions carboxylate dont une voire deux complexent les atomes de fer de la surface de la particule tandis que le ou les derniers assurent la stabilité de la suspension via leur charge négative [139]. E. Dubois a construit l'isotherme d'adsorption des citrates à la surface des particules de maghémite. On constate qu'il existe un équilibre entre le citrate adsorbé et le citrate en solution mais que l'isotherme présente une saturation à 2 charges par nanomètre carré pour des concentrations en citrate supérieures à 2 $10^{-3} mol \cdot L^{-1}$. En outre, il est intéressant de noter que ce phénomène ne dépend ni de la taille ni de la fraction volumique en particules.

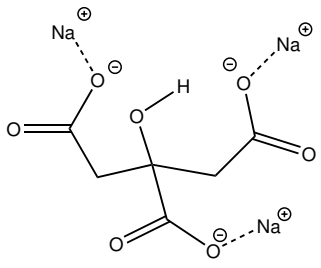

Fig. 2.3 – Molécule de citrate de trisodium

Ces suspensions dites *ferrofluides citratés* constituent un système physico-chimique très riche comme en témoigne son diagramme de phases, décrit plus loin (*cf* §2.3.1). C'est sur les propriétés structurales et dynamiques de celui-ci que se concentre cette étude.

2.2.3 Suspensions en milieu non aqueux

D'autres applications peuvent nécessiter un milieu non aqueux du fait des contraintes physicochimiques induites par l'utilisation de l'eau. D'un point de vue plus fondamental, il est intéressant de connaître le comportement de particules magnétiques non chargées et donc stabilisées par une autre voie. Il est alors nécessaire de pouvoir préparer des suspensions stables dans un solvant organique. L'approche suivante a été employée : l'adsorption de molécules tensioactives sur la surface des particules assure non seulement la solubilisation en milieu organique mais également la répulsion d'origine stérique par les chaines hydrocarbonées de ces molécules.

La fixation des molécules tensioactives sur les particules relève principalement d'un phénomène électrostatique de condensation. En effet, l'adsorption n'est efficace que si le tensioactif porte une charge opposée à celle de la particule. Il est à noter qu'une nouvelle méthode remplaçant la technique usuelle de préparation ajout-lavage par un simple transfert de phase a été mise au point. Cette dernière utilise le bromure de dodecyldimethylammonium dans le cyclohexane et autorise des préparations simples, quantitatives et ajustables quant à la fraction volumique [140].

En outre, la majorité des voies de synthèses utilisées actuellement pour la préparation de nanoparticules magnétiques procèdent désormais en milieux non-aqueux soit par réduction de métaux carbonyles [141, 142, 143], par réactions dans des micelles inverses ou des microémulsions [144, 145] ou parce que l'utilisation de solvants organiques, voire de mélanges de solvants permet de mieux contrôler la réactivité des précurseurs [146].

2.3 Maîtrise des interactions – stabilité

2.3.1 Diagrammes de phases

Une description usuelle et pratique dans le domaine des suspensions colloïdales est celle du modèle du *gaz de soluté* déjà abordée dans le chap. 1. Dans ce modèle, on considère les particules dispersées dans le fluide porteur comme les particules d'un gaz. Il est alors possible de construire, de manière analogue à celle utilisée pour un gaz réel, des diagrammes de phases P-ρ où ρ est la masse volumique. Cependant dans le cas d'une suspension colloïdale, ce n'est pas la pression réelle qui est pertinente mais la pression osmotique Π qu'engendrent les particules en suspension, c'est pourquoi on trace plutôt des diagrammes de phases Π-ϕ, où ϕ est la fraction volumique en particules.

Pour construire les diagrammes de phases de ces suspensions, on procède par compression osmotique. La pression osmotique Π est imposée par un polymère stresseur dont on connaît la loi de variation de pression osmotique en fonction de sa fraction massique en solution aqueuse [147, 148, 149, 150]. Il s'agit d'un polysacharride, le dextran (Fluka), de masse moléculaire 110000 $g \cdot mol^{-1}$ dont la pression osmotique est indépendante de la force ionique de la

solution et suit la loi semi-empirique suivante [151] :

$$\log \Pi = 1{,}826 + 1{,}715\ w^{0{,}297} \tag{2.8}$$

avec Π en dynes /cm^2 (0,1 Pa) et w la fraction massique en dextran en %.

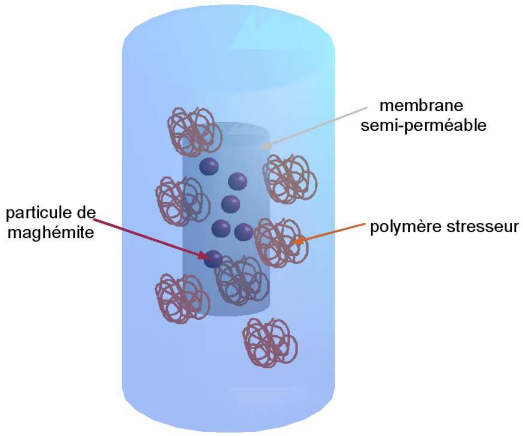

FIG. 2.4 – Schéma de principe d'une compression osmotique

La technique de compression osmotique est proche de la dialyse. Il ne s'agit pas ici seulement de maîtriser la salinité de la suspension mais également d'imposer une pression osmotique. Le dispositif expérimental se compose de deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable. Cette membrane possède la forme d'un boudin clos par des pinces aux deux extrémités dans lequel on introduit la suspension. Ce boudin est introduit dans un bain contenant le polymère stresseur. Les pores de la membrane (d'un diamètre de l'ordre de 3 nm) sont calibrés afin de ne permettre que l'échange de sels comme le citrate et de maintenir les particules de maghémite à l'intérieur de l'enveloppe (*cf* FIG. 2.4).

Pour obtenir une valeur dans le diagramme de phases, c'est-à-dire un couple $\Pi - \phi$, on procède de la manière suivante :

- On impose une pression osmotique et une concentration en sel dans le bain de dialyse.
- On laisse le système s'équilibrer pendant environ trois semaines.
- On détermine à l'aide d'un dosage d'oxydo-réduction la concentration molaire en fer, [Fe], dans la solution [152] dont on déduit directement la fraction volumique en particules ϕ via la relation suivante [139][2] :

$$\phi(\%) = \frac{(2\ M_{\mathrm{Fe}} + 3\ M_{\mathrm{O}})\,[\mathrm{Fe}]}{\rho_{\mathrm{Fe_2O_3}}} = 1,577\ [\mathrm{Fe}](\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}) \tag{2.9}$$

[2]Cette relation est issue d'un calcul à partir des distances de la maille élémentaire et de la densité de la maghémite. Les particules sont supposées cristallines.

L'équilibre du citrate de part et d'autre de la membrane a été vérifié par des mesures de conductivité du bain et de la suspension colloïdale. Pour des concentrations en citrate de sodium libres supérieures à 10^{-2} mol $\cdot$ L^{-1} aucune différence de conductivité n'est mesurée. Néanmoins, pour une série de suspensions avec une concentration en citrate 0,003 mol $\cdot$ L^{-1}, après une équilibration de trois semaines, la conductivité de l'échantillon différait toujours de celle du bain. Deux phénomènes pouvaient être à l'origine de cette observation : en premier lieu une contribution des nanoparticules à la conductivité ou alors une assymétrie de la distribution en sel du fait de la présence de colloïdes chargés (effet Donnan [153, 150]). Un dosage du sodium par spectrométrie de flamme a permis d'exclure cette dernière hypothèse. Parallèlement, une étude théorique de l'effet Donnan utilisant l'approximation sphérique moyenne (MSA) conduit à l'observation d'un effet négligeable, conformément aux constatations expérimentales [154]. En conclusion, la concentration en citrate imposée par le bain est identique à celle dans le ferrofluide et pour de faibles concentrations en citrate de sodium, il existe une contribution mesurable des nanoparticules à la conductivité.

À la suite de la compression osmotique, il est donc possible de tracer des courbes $\Pi - \phi$ à concentration en citrate de sodium constante [155] plutôt que des isothermes, la température ayant une faible influence sur les propriétés des suspensions par rapport à la salinité. Les courbes $\Pi - \phi$ sont représentées sur la figure 2.5. Le rôle prépondérant de la salinité est manifeste : plus la concentration en citrate de sodium est importante, plus les répulsions interparticulaires sont faibles et plus il est facile de comprimer les suspensions[3]. Autrement dit, pour une même pression, plus la salinité est forte plus l'échantillon est concentré.

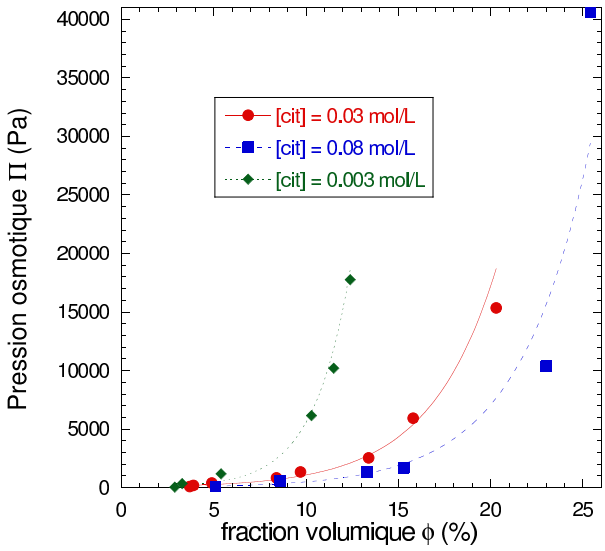

FIG. 2.5 – Séries de suspensions à concentration en citrate constante pour l'échantillon B. Les lignes sont des guides pour l'œil.

[3]On retrouvera ce comportement avec la mesure de la compressibilité par diffusion de rayonnement aux petits angles (*cf* chap.7).

Sur la figure 2.5, seules les suspensions fluides sont représentées. On observe également que le seuil de la transition de la phase fluide vers le solide est modifié avec la concentration en citrate de sodium. Plus celle-ci est faible, plus les interactions sont répulsives, plus le seuil est décalé vers les faibles fractions volumiques. Cette tendance apparaît déjà sur les courbes $\Pi - \phi$ dans la phase fluide.

Les diagrammes de phases obtenus présentent des caractéristiques voisines des diagrammes de phases des gaz atomiques réels (*cf* FIG 2.6). Les coordonnées du point critique ont été déterminées [52] et les quatre types de phases sont observables : solide, liquide, gaz et fluide supercritique.

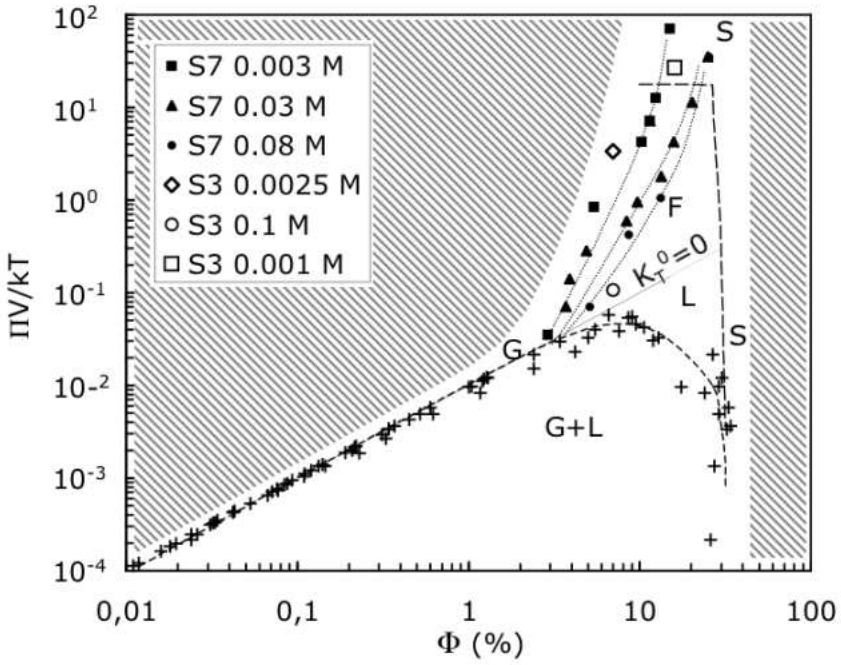

FIG. 2.6 – Diagramme de phases d'une suspension colloïdale de maghémite. Les parties grisées sont les zones non accessibles. Les trois séries correspondant à l'échantillon B sont dénotées S7. Les zones G, L et S sont respectivement les domaines où les particules forment une phase respectivement Gazeuse, Liquide et Solide dans la description gaz de soluté. La zone G+L est un domaine biphasique où coexistent le gaz et le liquide.

Le tri en taille par séparation de phases colloïdale décrit plus haut (§5) est une séparation de phases induite par un ajout de sel. En effet, à fraction volumique constante un ajout de sel provoque un écrantage des répulsions électrostatiques et donc une diminution de la pression osmotique. Le système passe alors dans le domaine biphasique gaz-liquide. Le liquide est plus riche en grosses particules (*cf* discussion sur les potentiels §2.3.2) que le gaz. Ainsi il est pos-

sible de réaliser une réduction de la polydispersité en taille en répétant l'opération mais c'est au détriment de la quantité de matière.

L'application d'un champ extérieur peut induire une transition de phase analogue du fait de la modification des interactions. On observe alors une suspension biphasique dans laquelle la phase concentrée présente l'aspect de gouttelettes micrométriques allongées dans le sens du champ [111, 156, 157, 128]. Cette demixion peut être empêchée en employant des répulsions isotropes suffisamment intenses. Avant toute expérience sous champ magnétique, il a été vérifié que les échantillons étudiés restaient monophasiques dans les conditions de l'expérience.

2.3.2 Potentiels interparticulaires

On peut dénombrer cinq composantes dans le potentiel d'interaction entre les nanoparticules magnétiques. La difficulté notable dans le domaine colloïdal par rapport aux espèces moléculaires est l'évaluation précise des paramètres entrant en jeu dans les différentes composantes. D'une part, la complexité de ces systèmes rend inenvisageable des calculs *ab initio* des interactions entre toutes les particules et d'autre part la description à une échelle mésoscopique du type *modèle à un composant* implique un calcul délicat de grandeurs moyennes. Dans ce dernier cas de figure, le potentiel entre nanoparticules est un potentiel effectif moyenné sur toutes les configurations des petites molécules [23, 158].

Les cinq composantes sont les suivantes :

- Une répulsion de type sphère dure au contact entre les particules empêchant l'interpénétration.
- Une attraction induite par les forces de Van der Waals qui varie en $1/r^6$ pour les atomes. Pour les particules colloïdales sphériques de diamètre d, le potentiel non retardé s'écrit sous la forme suivante [159] :

$$U_{\mathrm{VdW}}(r) = -\frac{A}{6}\left\{\frac{d^2}{4(r^2-d^2)} + \frac{d^2}{2r^2} + \ln\left(1-\frac{d^2}{r^2}\right)\right\} \tag{2.10}$$

  où A est la constante de Hamaker qui dépend des permittivités diélectriques du milieu [160]. Elle a été estimée à $3\ 10^{-20}$ J [161].
- L'interaction dipolaire magnétique anisotrope, spécifique aux ferrofluides :

$$U_{\mathrm{dip}}(r) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3}\left[\left(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{\mu}_j\right) - \frac{3}{r^2}\left(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{r}\right)\left(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\boldsymbol{r}\right)\right] \tag{2.11}$$

  où $\mu_\circ$ est la perméabilité du vide et $\boldsymbol{\mu}_i$ le moment dipolaire magnétique de la particule i. L'intensité de cette interaction est directement mesurable expérimentalement via le paramètre γ (*cf* §2.1.2). Dans le cas où $\frac{\gamma}{4\pi} \ll 1$, cette interaction se réduit à une composante attractive en $\frac{1}{r^6}$ du fait de la moyenne sur toutes les orientations provoquée par l'agitation thermique, de manière analogue à la composante de Keesom pour les interactions de Van der Waals (*cf* chap. 1).

- L'interaction électrostatique, répulsive entre particules de même signe et variant en $\frac{1}{r}$, est écrantée dans les solutions électrolytiques. Derjaguin et Landau [162] ainsi que Verwey et Overbeek [163] ont proposé une description de l'interaction colloïde-colloïde moyennée sur les ions dans l'approximation de Debye-Hückel linéarisée :

$$\frac{U_{\text{eff}}(r)}{k_{\text{B}}T} = \frac{Z_{\text{p}}^2 \ell_{\text{B}}}{r} \frac{\mathrm{e}^{-\kappa(r-d)}}{\left(1+\frac{\kappa d}{2}\right)^2} \tag{2.12}$$

  où Z_{p} représente la charge effective de la particule, $\ell_{\text{B}} = e^2/4\pi\varepsilon_\circ\varepsilon_{\text{r}}k_{\text{B}}T$ est la longueur de Bjerrum avec $\varepsilon_\circ$ la permittivité du vide, ε_{r} la permittivité relative du milieu. $\kappa = \sqrt{4\pi\ell_{\text{B}}\sum_i n_i z_i^2}$, avec z_i la charge de l'ion i et n_i sa concentration, est l'inverse de la distance de Debye, d étant le diamètre de la particule. La première difficulté consiste à connaître avec précision la charge effective Z_{p} des nanoparticules. Elle peut être estimée connaissant le diamètre de la particule d et la charge du contre-ion Z_{c}, $Z_{\text{p}} = 2d/Z_{\text{c}}\ell_{\text{B}}$ [164]. Cette expression est satisfaisante pour les régimes dilués mais le calcul exact pour des fractions volumiques plus grandes reste un tour de force.
  On s'apercoit que dans cette hypothèse la charge effective de la particule Z_{p} ne varie pas avec la fraction volumique. Ainsi nous supposerons que le potentiel d'interaction varie peu avec la fraction volumique en particules. Cette dernière hypothèse n'est pas toujours légitime, en particulier pour de faibles concentrations en citrate de sodium pour lesquelles des mesures de conductivité ont récemment permis de mesurer une variation de la charge effective des particules avec ϕ pour des fractions volumiques en particules inférieures à $\phi = 0{,}05$ [165].

- Dans les milieux non aqueux, la stabilisation est stérique au moyen des chaines hydrocarbonées greffées sur les particules. Mackor [166] a proposé l'expression suivante pour cette répulsion d'origine entropique.

$$U(r) = \frac{\pi d^2 n_{\text{g}} k_{\text{B}}T}{2}\left(2 - \frac{r}{e}\ln\left(\frac{d+2e}{r}\right) - \frac{r-d}{e}\right) \tag{2.13}$$

  où n_{g} est la densité surfacique de greffage, e l'épaisseur de la couche greffée.

On observe que la taille des particules est cruciale dans l'intensité des interactions. Ainsi les plus grosses particules présentent les plus fortes interactions attractives d'une part à cause de la composante de Van der Waals et d'autre part du fait de l'interaction dipolaire. Par conséquent, elles sont moins stables que des particules plus petites ce qui explique que la phase liquide soit plus riche en grosses particules que la phase gaz lors d'un équilibre biphasique.

Dans la présente étude, seules les suspensions dans l'état fluide seront étudiées parce que leur préparation est beaucoup moins délicate et que, par définition, elles se situent loin des zones biphasiques. Pour ce type de suspensions [167], les interactions isotropes sont dominées par la répulsion électrostatique et peuvent être facilement assimilées à un potentiel de Yukawa analogue au résultat du modèle D.L.V.O., défini de la sorte :

$$U_{\text{iso}}(r) = \frac{U_\circ}{\kappa r}\mathrm{e}^{-\kappa(r-d)} \tag{2.14}$$

où $U_\circ/\kappa d$ est l'interaction au contact et $1/\kappa$ une longueur caractéristique a priori différente de la longueur de DEBYE. Le couple de paramètres $U_\circ$ et κ peut être estimé par un ajustement numérique de courbes expérimentales de diffusion de rayonnement (*cf* chap. 7). Une étude préalable [51] de la structure de ferrofluides citratés (répulsion électrostatique) et de ferrofluides surfactés (répulsion stérique) a déjà montré que cette forme de potentiel était convenable. Pour tous les autres cas de figure, en particulier pour les cas où la répulsion électrostatique devient faible, le lecteur peut se reporter à une étude exhaustive sur les potentiels interparticulaires dans les différentes zones fluides du diagramme de phases [161]. En outre, d'autres systèmes magnétiques de la littérature [47] sont bien décrits par ce potentiel isotrope.

Des suspensions aux propriétés physico-chimiques contrôlées peuvent donc être préparées. La taille et les propriétés magnétiques de ces suspensions sont aisément mesurées. Un tri en taille des particules peut être effectué pour réduire la polydispersité initiale. La stabilité colloïdale est garantie par l'adsorption de citrate de sodium à la surface des particules. La concentration en citrate de sodium et l'utilisation de la technique de compression osmotique permettent de modifier l'intensité des interactions entre particules et donc la place de la suspension dans le diagramme de phase. Enfin, le système fait intervenir de nombreuses interactions dont les paramètres individuels ne peuvent pas être simplement évalués. Dans le cas de systèmes répulsifs toutefois, un potentiel effectif simple suffit à reproduire les principales caractéristiques de la suspension. Ce potentiel constitue la base des simulations numériques par dynamique brownienne que nous allons exposer au prochain chapitre.

Chapitre 3

Modélisation par dynamique brownienne

Sommaire

3.1 Équation du mouvement discrète 45
3.1.1 Partie stochastique du mouvement ζ 47
3.2 Mise en œuvre 48
3.2.1 Algorithme 48
3.2.2 Calcul des grandeurs statiques et dynamiques 49
3.3 Simulation d'une suspension de particules magnétiques : paramètres utilisés 52
3.3.1 Potentiels interparticulaires 52
3.3.2 Sommation d'Ewald dipolaire 52
3.3.3 Matrice de diffusion $\mathbb{D}$ - Interactions hydrodynamiques 53
3.3.4 Paramètres de la simulation 55

Cette partie décrit la modélisation des suspensions de nanoparticules magnétiques décrites précédemment. Nous avons développé un algorithme de dynamique brownienne afin de simuler la dynamique de ces suspensions. En effet, la simulation numérique permet d'obtenir des informations sur la structure et la dynamique des suspensions en variant isolément les paramètres contrôlant le système. De plus, cette technique donne une image de la suspension à l'échelle de la particule et rend possible le calcul de grandeurs physiques qui améliorent la compréhension du comportement de ces objets.

3.1 Équation du mouvement discrète

L'algorithme de dynamique brownienne consiste en une intégration itérative de l'équation de Langevin sur les positions. Cependant, les suspensions colloïdales étudiées sont beaucoup plus complexes que la particule seule envisagée jusqu'à présent à titre d'exemple au chap. 1. Nous souhaitons étudier une assemblée de N_p dipôles browniens en interaction. L'équation stochastique du mouvement portera donc sur les positions mais aussi sur les orientations en considérant

les forces $\{\boldsymbol{F}_k\}_{3N_\mathrm{p}}$[1] et les couples $\{\boldsymbol{T}_k\}_{3N_\mathrm{p}}$ qui s'appliquent sur les particules. Dickinson [168, 169] a mis au point un algorithme sur les positions $\{\boldsymbol{R}_k\}_{3N_\mathrm{p}}$ et les angles $\{\boldsymbol{\alpha}_k\}_{3N_\mathrm{p}}$ utilisé pour la dynamique des protéines globulaires. Cet algorithme a également été utilisé pour modéliser la dynamique de macromolécules flexibles et rigides [170, 171]. Cependant l'algorithme précédant pose quelques problèmes pratiques pour la gestion des rotations et nous préférerons la version de Alavi et Jones [172] où l'évolution de la rotation se fait sur les vecteurs dipôles $\{\boldsymbol{u}_k\}_{3N_\mathrm{p}}$, plus efficace dans le cas de particules dipolaires[2]. Ce dernier algorithme est obtenu en réécrivant l'équation de Smoluchowski 1.38 pour les systèmes considérés :

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},t) = \mathbb{D}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})\nabla\cdot\left[\beta\left(\nabla\Phi\right)P(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},t) + \nabla P(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u},t)\right] \tag{3.1}$$

où $\beta = 1/k_\mathrm{B}T$ et $\Phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})$ est l'énergie potentielle du système. Dans l'expression ci-dessus, ∇ est le gradient généralisé $\nabla = (\nabla_r, \nabla_u)$ avec :

$$\nabla_u = \boldsymbol{u} \wedge \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{u}} \tag{3.2}$$

La matrice de diffusion $\mathbb{D}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{u})$ traduit les effets dynamiques du solvant sur les mouvement des particules, qualifiés souvent d'interactions indirectes par comparaison avec les interaxtions directes contenues dans Φ. Sa dimension est $6N_\mathrm{p} \times 6N_\mathrm{p}$ et elle s'écrit de la façon suivante :

$$\mathbb{D} = \begin{pmatrix} \mathbb{D}^{\mathrm{tt}} & \mathbb{D}^{\mathrm{tr}} \\ \mathbb{D}^{\mathrm{rt}} & \mathbb{D}^{\mathrm{rr}} \end{pmatrix} \tag{3.3}$$

Chaque terme représente les couplages entre les 6 différents degrés de liberté de chaque particule, les exposants $^{\mathrm{t}}$ et $^{\mathrm{r}}$ traduisant respectivement la translation et la rotation. Pour les particules à symétrie sphérique, la matrice de diffusion ne dépend que des positions et pas des orientations : $\mathbb{D} = \mathbb{D}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t))$.

L'algorithme est obtenu en calculant à l'aide de l'équation 3.1 l'évolution des moments des variables dynamiques pour des temps infinitésimaux :

$$\lim_{\Delta t\to 0}\frac{\langle \Delta\boldsymbol{X}\cdots\Delta\boldsymbol{Y}\rangle}{\Delta t} \tag{3.4}$$

avec $\boldsymbol{X} = \boldsymbol{r}$ ou $\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{Y} = \boldsymbol{r}$ ou $\boldsymbol{u}$ et $\Delta\boldsymbol{X} = \boldsymbol{X}(t+\Delta t) - \boldsymbol{X}(t)$. Tous les moments d'ordres supérieurs à deux décroissant plus vite que Δt dans la limite $\Delta t \to 0$, on obtient le système d'équations suivantes en considérant la particule i :

[1] La notation $\{\boldsymbol{X}_k\}_{dim}$ désigne le vecteur regroupant l'ensemble des vecteurs X de dimension totale dim.

[2] Le dipôle est ici supposé rigidement lié à la nanoparticule. Pour intégrer le degré de liberté supplémentaire du moment dipolaire voir la référence [119].

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{R}_i(t+\Delta t) &= \boldsymbol{R}_i(t) + \Delta t \sum_j \Big[\nabla_j \cdot \mathbb{D}^{\mathrm{tt}}_{ji}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) + \beta \mathbb{D}^{\mathrm{tt}}_{ij}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \cdot \boldsymbol{F}_j(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \\
&+ \beta \mathbb{D}^{\mathrm{tr}}_{ij}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \cdot \boldsymbol{T}_j(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \Big] + \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{t}}_i(\Delta t) \qquad (3.5) \\
\boldsymbol{u}'_i(t+\Delta t) &= \boldsymbol{u}_i(t) + \Delta t \sum_j \Big[\nabla_j \cdot \mathbb{D}^{\mathrm{tr}}_{ji}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) + \beta \boldsymbol{F}_j(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \cdot \mathbb{D}^{\mathrm{tr}}_{ji}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \\
&+ \boldsymbol{T}_j(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \cdot \beta \mathbb{D}^{\mathrm{rr}}_{ji}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \Big] \wedge \boldsymbol{u}_i(t) \\
&+ \Delta t \left[\boldsymbol{u}_i(t) \wedge \mathbb{D}^{\mathrm{rr}}_{ii}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \cdot \boldsymbol{u}_i(t) \right] \wedge \boldsymbol{u}_i(t) + \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{r}}_i(\Delta t) \wedge \boldsymbol{u}_i(t) \qquad (3.6) \\
\boldsymbol{u}_i(t+\Delta t) &= \frac{\boldsymbol{u}'_i(t+\Delta t)}{\left| \boldsymbol{u}'_i(t+\Delta t) \right|} \qquad (3.7)
\end{aligned}
$$

Le tenseur de diffusion $\mathbb{D}$ représente à $\beta = (k_{\mathrm{B}}T)^{-1}$ près la mobilité relative des particules les unes part rapport aux autres. C'est une généralisation du coefficient $1/f$ qui tient compte des couplages entre les mouvements des particules. Les différentes contributions seront explicitées ultérieurement. Les vecteurs $\{\boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{r}}_k\}_{3N_{\mathrm{p}}}$ et $\{\boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{t}}_k\}_{3N_{\mathrm{p}}}$ sont des variables aléatoires représentant la partie stochastique du mouvement issue des chocs du solvant sur les particules. Le terme en facteur de Δt dans l'équation 3.5 représente la vitesse limite de la particule. Dans l'équation 3.6, la vitesse angulaire limite $\boldsymbol{\Omega}$ est présente dans le terme en Δt sous la forme $\Delta t\, \boldsymbol{\Omega} \wedge \boldsymbol{u}_i(t)$.

3.1.1 Partie stochastique du mouvement $\boldsymbol{\zeta}$

En l'absence de toute force extérieure, la particule brownienne connaît un mouvement purement diffusif caractérisé par les deux moments des grandeurs $\{\boldsymbol{R}_k\}_{3N_{\mathrm{p}}}$ et $\{\boldsymbol{u}_k\}_{3N_{\mathrm{p}}}$: moyenne nulle et variance linéaire en t pour $\{\boldsymbol{R}_k\}_{3N_{\mathrm{p}}}$ par exemple[3]. Par suite, il est nécessaire qu'en l'absence d'interactions interparticulaires, l'algorithme précédent reproduise ce comportement diffusif pour simuler correctement la dynamique de ces suspensions. Si on considère une particule isolée, c'est-à-dire sans interactions ni couplages hydrodynamiques avec les autres, sa trajectoire devra obéir aux contraintes suivantes pour reproduire un mouvement diffusif :

$$
\left\langle \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{t}} \right\rangle = 0 \qquad \langle \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{r}} \rangle = 0 \qquad (3.8)
$$

$$
\left\langle \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{t}2} \right\rangle = 2\Delta t D^{\mathrm{t}}_{\circ} \quad \left\langle \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{r}2} \right\rangle = 2\Delta t D^{\mathrm{r}}_{\circ} \qquad (3.9)
$$

Les conditions sur les moments de $\boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{t}}_k$ et $\boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{r}}_k$ peuvent être généralisées dans le cas d'une suspension et en incluant les couplages entre différentes particules :

$$
\left\langle \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{t}}_i \right\rangle = 0 \qquad \langle \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{r}}_i \rangle = 0 \qquad (3.10)
$$

$$
\left\langle \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{t}}_i \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{t}}_j \right\rangle = 2\Delta t \mathbb{D}^{\mathrm{tt}}_{ij}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \quad \left\langle \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{r}}_i \boldsymbol{\zeta}^{\mathrm{r}}_j \right\rangle = 2\Delta t \mathbb{D}^{\mathrm{rr}}_{ij}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \qquad (3.11)
$$

[3] Pour $\{\boldsymbol{u}_k\}_{3N_{\mathrm{p}}}$, moyenne nulle mais l'évolution de la variance est plus complexe [100].

$$\left\langle \zeta_i^{\mathrm{t}} \zeta_j^{\mathrm{r}} \right\rangle = 2\Delta t \mathbb{D}_{ij}^{\mathrm{tr}}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \tag{3.12}$$

C'est-à-dire que la variable aléatoire $\{\zeta_k\}_{6N_\mathrm{p}}$ résultant de la concaténation de $\{\zeta_k^r\}_{3N_\mathrm{p}}$ et $\{\zeta_k^t\}_{3N_\mathrm{p}}$ est un bruit blanc de distribution gaussienne :

$$P(\zeta) = \frac{e^{-\frac{1}{4\Delta t}\left(\zeta \cdot \mathbb{D}^{-1} \cdot \zeta\right)}}{(4\pi\Delta t)^{3N_\mathrm{p}} \sqrt{\det \mathbb{D}}} \tag{3.13}$$

Les relations précédentes font partie des relations de fluctuation-dissipation. Les mêmes contraintes sur les moments des déplacements stochastiques s'appliquent dans le cas de général où il existe des interactions interparticulaires.

3.2 Mise en œuvre

3.2.1 Algorithme

À partir des considérations précédentes, nous avons élaboré un algorithme, programmé en `fortran`, reproduisant la dynamique d'une assemblée de dipôles. Notre système est constitué de N_p particules à une fraction volumique ϕ placées dans une boîte cubique dont la dimension est calculée à partir de ces deux premiers paramètres ainsi que du diamètre des particules. La simulation s'effectue dans l'ensemble canonique (N_p, V, T). La répétition périodique de la boîte de simulation dans les trois directions de l'espace permet de décrire un système homogène d'extension infinie et assure la conservation du nombre de particules N_p : lorsqu'une particule franchit une paroi de la boîte de simulation, une autre apparaît à travers la paroi opposée. La configuration initiale, positions et orientations, est générée aléatoirement.

En pratique, la simulation se déroule selon le schéma suivant :

1. L'énergie U, la force $\boldsymbol{F}$ et le couple $\boldsymbol{T}$ sont calculés pour chaque particule. Dans ce but, on utilise la convention d'image minimale qui consiste, pour un couple de particules (i, j), à calculer les grandeurs précédentes pour la particule i avec l'image de j la plus proche de i dans la boîte centrale ou toutes les boîtes adjacentes.
2. Calcul du tenseur de diffusion $\mathbb{D}(\{\boldsymbol{R}_k\})$ et de sa racine carré $\mathbb{S}$ à partir de laquelle la contribution stochastique au mouvement est calculée.
   En effet, pour respecter les contraintes sur les moments des déplacements aléatoires édictées au paragraphe précédent, un vecteur aléatoire doit être multiplié par la matrice $\mathbb{S}$. Cette dernière est définie par $\mathbb{S}\mathbb{S}^{\mathrm{T}} = \mathbb{D}$ où $\mathbb{D}$ doit être une matrice définie positive. La méthode de calcul employée est la décomposition de Cholesky effectuée à l'aide de la bibliothèque de programmes d'algèbre linéaire `LAPACK` [173].
3. Une suite de 6 N_p nombres aléatoires est générée selon une distribution uniforme puis transformée en distribution gaussienne par l'algorithme de Box-Müller [174, 175] pour respecter la loi de distribution $P(\zeta)$.

4. Les particules sont ensuite déplacées et tournées grâce à la somme des contributions déterministe évaluée en 1. et stochastique déterminée en 2.
5. Les nouvelles coordonnées, positions et orientations, sont enregistrées, ainsi que l'énergie de la boîte. On actualise également les histogrammes correspondant aux fonctions de distribution pertinentes, par exemple la fonction de distribution de paires (*cf* § suivant). Ensuite on recommence l'étape 1.

3.2.2 Calcul des grandeurs statiques et dynamiques

Énergie totale et dipolaire :

À chaque itération, on calcule l'énergie totale et dipolaire puis on effectue la moyenne sur le nombre total d'itérations. En présence d'un champ extérieur (conventionnellement selon l'axe z), le calcul de l'énergie due à l'alignement dans le sens du champ est effectué.

$$U_{\text{mag}} = \langle -\mu_\circ \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} \rangle = -\mu_\circ \mu H \langle u_{iz} \rangle \tag{3.14}$$

avec $\langle \cdots \rangle = \frac{1}{N_\text{p}} \sum_{i=1}^{N_\text{p}} \cdots$

De cette grandeur, il est possible de déduire l'aimantation réduite[4] M^* de la suspension en utilisant la formule suivante :

$$M^* = \frac{M}{M_{\text{sat}}} = \frac{U_{\text{mag}}}{U_{\text{mag}_{\text{sat}}}} = \langle u_{iz} \rangle \tag{3.15}$$

Fonctions de distribution

Pour chaque particule i, à chaque pas de temps, on détermine la distance à toutes les autres particules j et on met à jour un histogramme des distances. À la fin du calcul, chaque valeur de l'histogramme est normalisée en fonction du nombre de pas, du nombre de paires et du volume sondé pour obtenir la fonction de distribution radiale $g(r)$.

Dans le cas où un champ magnétique extérieur est imposé, la distribution isotrope n'est plus pertinente. Il existe alors une direction préférentielle matérialisée par l'axe du champ magnétique (z), les deux axes perpendiculaires restant équivalents. La grandeur adéquate devient $g(r_\parallel, r_\perp)$ pour laquelle on ne construit plus un histogramme mais une carte (2D) où chaque pixel représente la valeur obtenue pour le couple $(r_\parallel, r_\perp)$. La carte obtenue est normalisée par une distribution sphérique isotrope.

[4] L'aimantation M est définie par

$$\boldsymbol{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_\text{p}} \boldsymbol{\mu}$$

soit encore $\boldsymbol{M} = \frac{N_\text{p}}{V} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle$

Calculs des coefficients de diffusion

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les coefficients de diffusion, qui donnent des informations complémentaires sur la nature de la dynamique. La définition la plus simple dans les systèmes à l'équilibre consiste à étudier l'écart quadratique moyen en fonction du temps. On a ainsi accès à la diffusion individuelle ou autodiffusion. Cette grandeur est également accessible par l'intégration de la fonction d'autocorrélation des vitesses pour les liquides simples. Pour la description à l'échelle Smoluchowski, il existe des formules analogues. Enfin, nous avons déjà vu (*cf* chap. 1) que l'étude des fonctions intermédiaires de diffusion également accessibles par l'expérience (*cf* chap. 4) permettent également l'évaluation des coefficients de diffusion.

Pour la translation, le calcul de coefficient d'autodiffusion à partir de l'écart quadratique moyen sur les positions repose sur la formule suivante :

$$\lim_{t\to\infty} D^{\mathrm{t}} = \lim_{t\to\infty} \frac{\left\langle |\boldsymbol{r}(t) - \boldsymbol{r}(0)|^2 \right\rangle}{6t} \tag{3.16}$$

Pour la rotation, le coefficient d'autodiffusion est déterminé à l'aide des fonctions d'autocorrélation des orientations [110, 176] :

$$C_\ell(t) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left\langle Y^*_{\ell m}(\boldsymbol{u}(0)) Y_{\ell m}(\boldsymbol{u}(t)) \right\rangle, \tag{3.17}$$

où $Y_{\ell m}$ sont les harmoniques sphériques de rang ℓ. Soit encore,

$$C_\ell(t) = \left\langle P_\ell\left(\boldsymbol{u}(0)\cdot\boldsymbol{u}(t)\right)\right\rangle, \tag{3.18}$$

où $P_\ell(x)$ est le polynôme de Legendre d'ordre ℓ. Pour un processus de diffusion rotationnelle pure, on a l'évolution suivante en fonction du temps :

$$C_\ell(t) = \mathrm{e}^{-\ell(\ell+1)D^{\mathrm{r}}t} \tag{3.19}$$

De façon plus générale, on calcule le coefficient de diffusion aux temps courts de la manière suivante [110, 177, 178] :

$$\lim_{t\to 0} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \ln C_\ell(t) = -\ell(\ell+1)D^{\mathrm{r}} \tag{3.20}$$

Il est possible de calculer l'écart quadratique pour $\boldsymbol{u}$ qui effectue une diffusion à deux dimensions sur une sphère à l'aide de la fonction de corrélation $C_1(t)$, ce qui conduit à [100] :

$$\left\langle |\boldsymbol{u}(t) - \boldsymbol{u}(0)|^2 \right\rangle = 2\left(1 - \mathrm{e}^{-2D^{\mathrm{r}}t}\right) \tag{3.21}$$

Par ailleurs, l'équivalent de la formule de Kubo donnant le coefficient d'autodiffusion à partir de la fonction d'autocorrélation des vitesses peut être déterminé par une approche de type réponse linéaire au niveau Smoluchowski [101, 179]. On a donc également :

$$D^{\mathrm{t}} = D^{\mathrm{t}}_\circ - \frac{\beta^2}{3} \int_0^\infty \left\langle \sum_j \left(\mathbb{D}^{\mathrm{tt}}_{ij}\boldsymbol{F}_j(t) + \mathbb{D}^{\mathrm{tr}}_{ij}\boldsymbol{T}_j(t)\right) \cdot \sum_j \left(\mathbb{D}^{\mathrm{tt}}_{ij}\boldsymbol{F}_j(0) + \mathbb{D}^{\mathrm{tr}}_{ij}\boldsymbol{T}_j(0)\right) \right\rangle \mathrm{d}t \tag{3.22}$$

De même pour la rotation :

$$D^{\mathrm{r}} = D^{\mathrm{r}}_{\circ} - \frac{\beta^2}{3}\int_0^{\infty}\left\langle \sum_j \left(\mathbb{D}^{\mathrm{rt}}_{ij}\boldsymbol{F}_j(t) + \mathbb{D}^{\mathrm{rr}}_{ij}\boldsymbol{T}_j(t)\right)\cdot\sum_j\left(\mathbb{D}^{\mathrm{rt}}_{ij}\boldsymbol{F}_j(0) + \mathbb{D}^{\mathrm{rr}}_{ij}\boldsymbol{T}_j(0)\right)\right\rangle \mathrm{d}t \tag{3.23}$$

Enfin, le coefficient de diffusion peut être calculé à l'aide des fonctions intermédiaires de diffusion. La fonction intermédiaire de diffusion incohérente, caractérisant la dynamique individuelle, s'exprime de la façon suivante :

$$\mathcal{F}_{\mathrm{inc}}(\boldsymbol{q},t) = \frac{1}{N_{\mathrm{p}}}\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{p}}}\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_i(0)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_i(t)}\right\rangle \tag{3.24}$$

Cette fonction a été calculée à l'aide de programmes adaptés de la bibliothèque `nMoldyn` [180]. Le calcul est particulièrement long car pour chaque particule et chaque vecteur de diffusion $\boldsymbol{q}$ une fonction de corrélation doit être calculée une fois que la trajectoire de chaque particule a été corrigée des sauts de boîtes.

Pour la partie cohérente, le calcul s'effectue de la façon suivante :

$$\mathcal{F}_{\mathrm{coh}}(\boldsymbol{q},t) = \frac{1}{N_{\mathrm{p}}^2}\sum_{i,j=1}^{N_{\mathrm{p}}}\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_i(0)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_j(t)}\right\rangle \tag{3.25}$$

Dans ce cas, le calcul peut être fait plus astucieusement en remarquant (*cf* chap. 1) que :

$$\mathcal{F}_{\mathrm{coh}}(\boldsymbol{q},t) = \langle\tilde{n}(-\boldsymbol{q},0)\tilde{n}(\boldsymbol{q},t)\rangle \tag{3.26}$$

où $\tilde{n}(\boldsymbol{q},t)$ est la transformée de Fourier spatiale de la densité $n(\boldsymbol{r},t)$. Il suffit donc de faire l'autocorrélation de la fonction $\tilde{n}(\boldsymbol{q},t)$. En remarquant que cette densité est conservée lors des sauts de boîte si on considère les vecteurs de diffusion $\boldsymbol{q}$ identiques à ceux du repère réciproque de la boîte de simulation $\boldsymbol{q} = \frac{2\pi}{L_x}hx^\star + \frac{2\pi}{L_y}ky^\star + \frac{2\pi}{L_z}lz^\star$ avec $\{h,k,l\}\in\mathbb{Z}^3$, L_α la longueur de l'arête de la boîte et $\alpha^\star$ vecteur de base du réseau réciproque defini par $\alpha^\star = \frac{\beta\wedge\gamma}{V_{\mathrm{maille}}}$, les autres étant obtenus par permutations circulaires. Le déphasage de 2π dû au saut de boîte laisse $\mathcal{F}_{\mathrm{coh}}$ inchangée. Les coefficients de diffusion sont ensuite déterminés comme expliqué au chap. 1.

Dans le cas de la présence d'un champ extérieur, toutes ces grandeurs deviennent anisotropes, et il faut distinguer les directions parallèles et perpendiculaires au champ magnétique. Pour les écarts quadratiques et les formules de Kubo associées, il suffit de séparer les différentes composantes dans le calcul des produits scalaires. Il faut cependant noter que dans ce cas de figure la rotation n'effectue plus un mouvement de diffusion mais est contrainte dans un puits de potentiel créé par l'application du champ. Pour les fonctions intermédiaires de diffusion, les programmes originaux de la bibliothèque `nMoldyn` ont été modifiés afin de choisir les vecteurs de diffusion présentant la bonne symétrie : $\boldsymbol{q}_\perp$ et $\boldsymbol{q}_\parallel$.

3.3 Simulation d'une suspension de particules magnétiques : paramètres utilisés

3.3.1 Potentiels interparticulaires

L'interaction entre deux particules peut être décomposée de la façon suivante : une contribution non-dipolaire et une contribution dipolaire. La contribution non dipolaire isotrope sera le potentiel de Yukawa décrit plus haut (*cf* §2.3.2) avec des paramètres issus de facteurs de structure obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles [51]. Les forces interparticulaires sont calculées à partir du gradient du potentiel.

Le potentiel de Yukawa étant de portée moyenne on se contente habituellement de prendre en compte les interactions entre particules dont l'éloignement est inférieur à un rayon de coupure. En général, on choisit pour ce rayon de coupure la demi-arête de la boîte de simulation. Cette simplification ne peut légitimement pas s'appliquer aux interactions dipolaires dont la portée est beaucoup plus grande qu'une demi-boîte de simulation. En fait, si le nombre de particules dans la boîte de simulation est trop faible, le calcul de ces interactions est également faux car les particules «voient» les limites de la boîte et non la phase homogène que l'on souhaite simuler. Pour éviter de manipuler un trop grand nombre de particules, on a recours à la méthode de sommation d'Ewald [181, 182, 183].

3.3.2 Sommation d'Ewald dipolaire

La sommation d'Ewald, méthode initialement utilisée pour déterminer la constante de Madelung et l'énergie réticulaire des cristaux ioniques [184], est une technique couramment employée dans les simulations des milieux chargés, c'est-à-dire qui présentent des interactions à longue distance par rapport à la demi-boîte de simulation. Elle permet d'accélérer la convergence de la série des interactions de paire grâce à une séparation en plusieurs séries, dont une dans l'espace réciproque, convergeant plus rapidement. Par diverses méthodes, à partir de l'écriture de la sommation d'Ewald pour les charges, on accède à l'expression pour les dipôles. L'énergie du dipôle i entouré des autres dipôles et de leurs images dans les autres boîtes s'écrit [183, 185] :

$$\Phi_i = \sum_{\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{0}} A(k)\,(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{k})\,e^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}\sum_{j=1}^{\infty}\left(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\boldsymbol{k}\right)e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j} \tag{3.27}$$

$$+ \sum_{j=1}^{N_\mathrm{p}}\left(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{\mu}_j\right)B_1(r_{ij}) - \left(\boldsymbol{\mu}_i\cdot\boldsymbol{r}_{ij}\right)\left(\boldsymbol{\mu}_j\cdot\boldsymbol{r}_{ij}\right)B_2(r_{ij}) \tag{3.28}$$

où $\boldsymbol{k}$ est un vecteur de l'espace réciproque. Les fonctions A, B_1 et B_2 sont définies comme suit, α étant un paramètre ajustable :

$$A(k) = \frac{4\pi}{V_{\text{boîte}} k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \tag{3.29}$$

$$B_1(r) = \frac{2}{r^2}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha r^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r)}{r^3} \tag{3.30}$$

$$B_2(r) = \frac{2}{r^2}\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\left(2\alpha + \frac{3}{r^2}\right) e^{-\alpha r^2} + \frac{3\operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r)}{r^5} \tag{3.31}$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\alpha s^2} \mathrm{d}s \tag{3.32}$$

L'ensemble des vecteurs $\boldsymbol{k}$ (environ une centaine) et le paramètre α sont affinés après une première équilibration du système. Pour un choix de vecteurs $\boldsymbol{k}$, on calcule l'énergie dipolaire pour des valeurs variables de α, la valeur retenue étant celle pour laquelle l'énergie dipolaire présente un plateau. La force est toujours calculée en utilisant le gradient de l'énergie : $\boldsymbol{F}_i = -\nabla_i \Phi_i$. Le couple est déterminé de la manière suivante. On a

$$\Phi_i = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{B}(i) \text{ et } \boldsymbol{T}_i = \boldsymbol{\mu}_i \wedge \boldsymbol{B}(i) \tag{3.33}$$

On peut donc déduire le champ $\boldsymbol{B}(i)$ subi par la particule i de la part des autres puis déterminer à l'aide de celui-ci le couple $\boldsymbol{T}_i$.
Les paramètres de la sommation d'Ewald utilisés dans les différentes simulations sont regroupés en annexe.

3.3.3 Matrice de diffusion $\mathbb{D}$ - Interactions hydrodynamiques

La matrice de diffusion est la manifestation du couplage des mouvements des particules entre eux via le fluide. Ce couplage est souvent qualifié d'interaction hydrodynamique par comparaison avec les interactions directes issues des potentiels interparticulaires. Dans le cas le plus simple, on peut considérer que ce couplage est nul. Alors, comme les particules sont assimilées à des sphères donc isotropes, le tenseur $\mathbb{D}$ se réduit à une matrice diagonale contenant les coefficients de diffusion de translation et de rotation donnés par la loi de Stokes :

$$\mathbb{D}_{ij} = \begin{cases} D_\circ^{\mathrm{t}} \delta_{ij} & 1 \leq i \leq 3N_{\mathrm{p}} \\ D_\circ^{\mathrm{r}} \delta_{ij} & 3N_{\mathrm{p}} + 1 \leq i \leq 6N_{\mathrm{p}} \end{cases} \tag{3.34}$$

On obtient alors le système d'équations suivant :

$$\boldsymbol{R}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{R}_i(t) + \beta D_\circ^{\mathrm{t}} \boldsymbol{F}_i(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) + \boldsymbol{\zeta}_i^{\mathrm{t}}(\Delta t) \tag{3.35}$$

$$\boldsymbol{u}_i'(t + \Delta t) = \boldsymbol{u}_i(t) + \beta D_\circ^{\mathrm{r}} \boldsymbol{T}_i(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \wedge \boldsymbol{u}_i(t) + \boldsymbol{\zeta}_i^{\mathrm{r}}(\Delta t) \wedge \boldsymbol{u}_i(t) \tag{3.36}$$

$$\boldsymbol{u}_i(t + \Delta t) = \frac{\boldsymbol{u}_i'(t + \Delta t)}{\left|\boldsymbol{u}_i'(t + \Delta t)\right|} \tag{3.37}$$

C'est ces dernières équations qui seront utilisés pour le calcul des propriétés structurales.

Dans le cas où seuls les termes à deux corps sont pris en considération, Mazur et van Saarlos [186] ont calculé les coefficients du tenseur de diffusion :

$$\mathbb{D}^{\mathrm{tt}}_{ii} = D^{\mathrm{t}}_{\circ}\mathbb{I} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{{r_{ij}}^4}\right) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{6\pi\eta a}\mathbb{I} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{{r_{ij}}^4}\right) \tag{3.38}$$

$$\mathbb{D}^{\mathrm{tt}}_{ij} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{8\pi\eta}\frac{1}{r_{ij}}\left\{\left(\mathbb{I} + \hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\right) + \frac{2a^2}{3r_{ij}^2}\left(\mathbb{I} - 3\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\right)\right\} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{{r_{ij}}^7}\right) \tag{3.39}$$

$$\mathbb{D}^{\mathrm{rt}}_{ii} = \mathbb{D}^{\mathrm{tr}}_{ii} = 0 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{{r_{ij}}^7}\right) \tag{3.40}$$

$$\mathbb{D}^{\mathrm{rt}}_{ij} = -\mathbb{D}^{\mathrm{tr}}_{ij} = -\frac{k_{\mathrm{B}}T}{8\pi\eta}\frac{1}{{r_{ij}}^2}\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}_{ij} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{{r_{ij}}^{10}}\right) \tag{3.41}$$

$$\mathbb{D}^{\mathrm{rr}}_{ii} = D^{\mathrm{r}}_{\circ}\mathbb{I} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{{r_{ij}}^6}\right) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{8\pi\eta a^3}\mathbb{I} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{{r_{ij}}^6}\right) \tag{3.42}$$

$$\mathbb{D}^{\mathrm{rr}}_{ij} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{16\pi\eta}\frac{1}{{r_{ij}}^3}\left(3\hat{\boldsymbol{r}}_{ij}\hat{\boldsymbol{r}}_{ij} - \mathbb{I}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{{r_{ij}}^9}\right) \tag{3.43}$$

où a est le rayon des particules, η la viscosité du milieu, $\hat{\boldsymbol{r}}_{ij} = \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}}$, $\mathbb{I}$ la matrice identité et $\boldsymbol{\varepsilon}$ est la densité de Levi-Civita. $\boldsymbol{\varepsilon}$ est un tenseur de rang 3 antisymétrique de dimension $3\times3\times3$ définit par $\varepsilon_{123} = \varepsilon_{312} = \varepsilon_{231} = 1$, $\varepsilon_{132} = \varepsilon_{321} = \varepsilon_{213} = -1$ et zéro pour tous les autres cas.

Il est à noter que le terme $\nabla_j \cdot \mathbb{D}^{\mathrm{tt}}_{ji}$ dans l'équation du mouvement s'annule. En effet, la partie considérant les couplages translation-translation, appelée tenseur de Rotne-Prager [187], est à divergence nulle. On peut également facilement montrer que le terme $\nabla_j \cdot \mathbb{D}^{\mathrm{tr}}_{ji}$ est également nul pour cette matrice de diffusion. De plus, le terme $\left[\boldsymbol{u}_i(t) \wedge \mathbb{D}^{\mathrm{rr}}_{ii}(\{\boldsymbol{R}_k\}(t)) \cdot \boldsymbol{u}_i(t)\right] \wedge \boldsymbol{u}_i(t)$ dans l'équation d'évolution des orientations disparaît dans le cas présent. En effet, ce terme représente une dérive due à l'anisotropie morphologique des particules donc est nul ici. En outre, la matrice de diffusion doit être définie positive car il faut pouvoir calculer la racine pour évaluer les contributions stochastiques au mouvement.

Par ailleurs, cette description du couplage hydrodynamique sous forme d'interaction de paire est insuffisante pour les fractions volumiques dépassant 10 % [99, 188]. Il faut alors tenir compte des termes à N-corps négligés jusqu'alors. De plus, en se restreignant à l'approximation de paire, il est a priori envisageable d'utiliser les termes supérieurs du développement pour tenir compte des contributions à plus courte portée, cependant la mise en œuvre pratique du calcul des interactions hydrodynamiques conduit déjà pour les termes présentés ici à multiplication du temps de calcul par un facteur proche de 40.

Une autre approximation employée est la limitation stricte à la taille de la boîte de la prise en considération des interactions hydrodynamiques. Toutefois, la taille de la boîte de simulation est relativement grande pour que ces effets soient importants. Le calcul des grandeurs dynamiques, comme les coefficients d'autodiffusion, n'a, en effet, montré aucune variation lorsque le nombre de particules était changé. D'autre part, s'il existe des méthodes permettant, par analogie avec la sommation d'Ewald, d'étendre à tout l'espace les interactions hydrodynamiques [189, 190,

191], elles présentent en plus de leur coût prohibitif en temps de calcul certains désavantages. En particulier, la propagation des couplages hydrodynamiques se fait dans ce cas instantanément dans toute la suspension .

3.3.4 Paramètres de la simulation

Les simulations se déroulent avec un nombre de particules N_p compris entre 500 et 1000 particules, à $T = 298$ K dans un solvant de viscosité $\eta = 0,89\ 10^{-3}$ Pa · s reproduisant l'eau à 298 K. Le diamètre des particules est à l'origine $d = 7$ nm pour reproduire l'échantillon A mais la plupart des calculs sont effectués avec $d = 13$ nm pour modéliser l'échantillon B. Ce dernier diamètre, supérieur aux valeurs expérimentales correspondant à la valeur brute déduite de la courbe d'aimantation, correspond en fait à la moyenne en volume du diamètre. L'idée motivant ce compromis est de reproduire le plus fidèlement possible les interactions magnétiques de la suspension. Pour l'échantillon B, le paramètre γ/ϕ mesuré et celui de la simulation sont égaux à 34. D'autre part, les tailles extraites par les techniques de diffusion de rayonnement sont également sensiblement plus grandes que la taille dérivée de l'aimantation, ce qui conforte ce choix. Les moments dipolaires magnétiques μ correspondant sont $6\ 10^{-20}$ A · m^2 pour l'échantillon A et $36\ 10^{-20}$ A · m^2 pour les suspensions de type B. La fraction volumique a varié de 0,01 à 0,19. Dans toutes les simulations, on a considéré que le moment magnétique était solidaire de la particule, cette approximation dite du *dipôle rigide* ne tient pas compte de la dynamique magnétique interne à la particule. Elle sera discutée plus en détails au chapitre 6. Les paramètres du potentiel de Yukawa, U_{iso}, sont les suivants :

Échantillon	$\boldsymbol{\mu}$ (A · m^2\ μ_B)	γ/ϕ	$U_\circ$ (k_BT)	$1/\kappa$ (nm)	
A	$6\ 10^{-20}$\ $6,5\ 10^3$	6,1	70	1,4	Ref. [51]
B	$36\ 10^{-20}$\ $3,9\ 10^4$	34	120	1,4	*cf* chap. 7

Tab. 3.1 – Paramètres du potentiel isotrope utilisés dans les simulations.

La méthode de détermination des paramètres utilise les résultats de diffusion de rayonnement et sera par conséquent présentée au chapitre 7. Les pas de temps Δt sont de 100 ps. Pour chaque calcul, on laissait le système s'équilibrer pendant environ 50 000 pas soit (5 µs > τ_I). Les paramètres pour la sommation d'Ewald étaient alors déterminés puis suivaient des simulations d'environ 300 000 itérations ce qui correspond à une durée de 9 heures de calculs pour $N_p = 500$ particules sans interactions hydrodynamiques, pour environ deux semaines si elles sont prises en considération sur une machine de type PC Pentium IV. Les écarts quadratiques moyen ainsi que les fonctions de corrélations et par conséquent les coefficients de diffusion sont calculés grâce à la bibliothèque de programmes `nMoldyn` [180].

Chapitre 4

Diffusions de rayonnements

Sommaire

4.1 Principe 58
4.2 Diffusion statique : Structure des dispersions colloïdales 60
4.2.1 Approximation biphasique – Notion de contraste 60
4.2.2 Facteurs de forme et de structure 61
4.3 Traitements des données expérimentales 64
4.3.1 Mise en œuvre – Ordres de grandeurs 64
4.3.2 Détermination de l'intensité absolue 65
4.3.3 Séparation des facteurs de forme et structure 66
4.3.4 Détermination du second coefficient du viriel 66
4.4 Diffusion quasiélastique : dynamique des dispersions 67
4.4.1 Diffusion dynamique de la lumière 67
4.4.2 Spectrométrie à écho de spin de neutrons 71

La diffusion de rayonnements [192, 193, 194, 195] est un outil riche permettant d'examiner les objets colloïdaux, leur structure, leur organisation (diffusion statique) voire leur dynamique lorsque le rayonnement échange de l'énergie avec la matière (diffusion quasi- et inélastique). Selon le rayonnement utilisé, l'interaction avec la matière diffère et les diverses techniques se complètent tant en domaine de taille que dans la nature des propriétés sondées. Toutes les techniques de diffusion donnent accès à une image du système sondé dans l'espace réciproque via des grandeurs statistiques. Le principe de chaque technique n'en reste pas moins le même : chaque atome en interagissant avec le rayonnement sera à l'origine d'une nouvelle onde (*cf* Fig. 4.1). Ensuite, le spectre obtenu résultera des interférences entre les ondes émises par chacun des centres diffuseurs et donc de leur positions relatives.

Les échelles de tailles sondées par les différents rayonnements utilisés dans cette étude sont regroupés sur la figure 4.2 ci-dessous. Afin de se repérer le vecteur d'onde correspondant au diamètre des particules ($d \simeq 10$ nm) est indiqué. La diffusion Rayleigh Forcée (FRS) du fait de sa spécificité et notamment de l'aspect forcé fera l'objet du chapitre suivant. Dans le présent

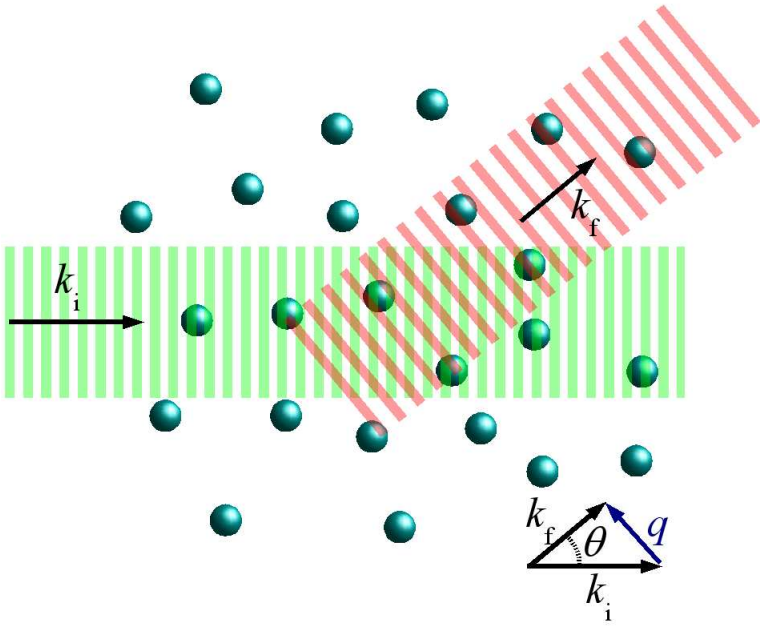

FIG. 4.1 – Principe de la diffusion de rayonnement

chapitre, le principe et les aspects généraux seront décrits dans un premier temps avec une approche plus proche de la diffusion de neutrons même si les résultats obtenus ont une portée générale. La diffusion statique donnant accès à la structure des suspensions sera ensuite traitée en détail avant de conclure sur les techniques renseignant sur la dynamique à savoir la diffusion dynamique de la lumière et la spectrométrie à écho de spin.

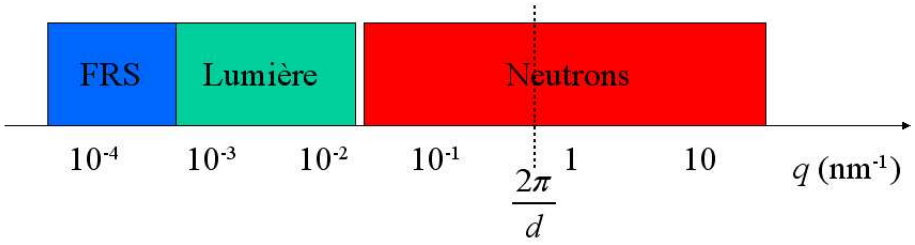

FIG. 4.2 – Échelles de tailles explorées par les diverses techniques de diffusion de rayonnements utilisées dans cette étude. Le vecteur d'onde correspondant au diamètre particulaire est indiqué pour comparaison.

4.1 Principe

L'intensité diffusée dépend du flux de rayonnement Φ_0 que reçoit l'échantillon mais aussi de l'angle solide dΩ dans lequel on recueille le rayonnement diffusé. Ces deux grandeurs ne

contiennent en aucune façon des informations pertinentes sur l'échantillon, et on définit donc la section efficace différentielle de diffusion comme :

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E} = \frac{\text{nombre de particules diffusées par seconde dans d}\Omega \text{ avec un échange d'énergie d}E}{\Phi_0 \, \mathrm{d}\Omega \, \mathrm{d}E} \tag{4.1}$$

D'après la règle d'or de Fermi, cette grandeur peut s'écrire [196] :

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E} \propto \frac{k_\mathrm{f}}{k_\mathrm{i}} |\langle \boldsymbol{k}_\mathrm{f} \boldsymbol{\sigma}_\mathrm{f} \Lambda_\mathrm{f} | \mathcal{V}(\boldsymbol{r}) | \boldsymbol{\sigma}_\mathrm{i} \boldsymbol{k}_\mathrm{i} \Lambda_\mathrm{i} \rangle|^2 \delta \left(\hbar\omega + E_{\Lambda_\mathrm{i}} - E_{\Lambda_\mathrm{f}} \right) \tag{4.2}$$

où $\mathcal{V}(\boldsymbol{r})$ représente l'interaction entre la particule et le système étudié, $\boldsymbol{k}$ le vecteur d'onde initial (i) et final (f), $\boldsymbol{\sigma}$ la polarisation du rayonnement, Λ l'état du système et le terme $\delta \left(\hbar\omega + E_{\Lambda_\mathrm{i}} - E_{\Lambda_\mathrm{f}} \right)$ assure la conservation d'énergie lors de l'échange entre le rayonnement et le système.

Pour un ensemble de N diffuseurs ponctuels, on peut montrer [196, 195] que la section efficace différentielle peut s'écrire :

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k_\mathrm{f}}{k_\mathrm{i}} \sum_{i,j}^{N} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle b_i(0)^* b_j(t) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r}_i(0)} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r}_j(t)} \right\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \mathrm{d}t \tag{4.3}$$

avec $\boldsymbol{q}$ le vecteur de diffusion défini comme $\boldsymbol{k}_\mathrm{f} - \boldsymbol{k}_\mathrm{i}$ soit encore $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ dans les cas élastique et quasi-élastique. La longueur de diffusion b_i peut prendre des formes complexes notamment si la diffusion s'accompagne d'une modification de la polarisation du rayonnement. Pour les neutrons, l'ordre de grandeur de b est quelques 10^{-12} cm ou barns.

On voit donc que la section différentielle de diffusion est une double transformée de Fourier d'une fonction de corrélation spatiale et temporelle de la position et de l'état (via la longueur de diffusion b_i) des diffuseurs. L'information contenue est donc très riche et permet de connaître la structure mais aussi la dynamique du système étudié.

Dans la suite de ce chapitre, nous considérerons les longueurs de diffusion comme des scalaires [1] indépendants du temps. Il reste cependant une question sur la cohérence du faisceau diffusé. En effet, si tous les diffuseurs ne sont pas identiques (si les b_i diffèrent), rien ne garantit que la différence de phase entre les amplitudes diffusées soit conservée, il faudra alors ajouter les intensités et non plus les amplitudes, c'est la diffusion *incohérente*. Le terme $\langle b_i b_j \rangle$ devient donc $\langle b \rangle^2 + \delta_{ij} \langle \Delta b \rangle^2$ où Δb représente la fluctuation de la longueur de diffusion cohérente par rapport à la valeur moyenne. La section efficace différentielle de diffusion s'écrit donc

[1] En toute rigueur, l'interaction neutron-matière se décompose en deux termes [195, 196, 197] : l'interaction neutron-noyau et l'interaction du neutron avec un champ magnétique. La première est totalement isotrope et se traduit par une longueur de diffusion scalaire mais la seconde est très anisotrope, en particulier elle s'annule dans la direction du champ magnétique. Dans notre étude, comme le solvant est de l'eau légère, le contraste (*vide infra*) nucléaire est tel que la contribution magnétique à l'intensité diffusée est de l'ordre du pourcent [198]. On se limitera donc à la description de la contribution nucléaire.

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E} = \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{k_\mathrm{f}}{k_\mathrm{i}}\sum_{i,j}^{N}\langle b\rangle^2\int_{-\infty}^{\infty}\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i(0)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j(t)}\right\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t$$
$$+ \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{k_\mathrm{f}}{k_\mathrm{i}}\sum_{i}^{N}\langle \Delta b\rangle^2\int_{-\infty}^{\infty}\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i(0)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i(t)}\right\rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t \tag{4.4}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E} = \mathcal{I}_\mathrm{coh}(\boldsymbol{q},\omega) + \mathcal{I}_\mathrm{inc}(\boldsymbol{q},\omega) \tag{4.5}$$

Le premier terme (cohérent) correspond à une interférence moyenne commune entre paires de diffuseurs et renseigne sur la structure du système et la dynamique d'ensemble alors que le second terme (incohérent) est la somme d'interférences individuelles et révèle donc les déplacements de chaque diffuseur considéré isolément. Toutes les informations concernant les dynamiques collectives ou indiduelles de l'échantillon sont donc contenues dans les grandeurs $\mathcal{I}(\boldsymbol{q},\omega)$ reliées aux facteurs de structure dynamiques $S(\boldsymbol{q},\omega)$. Dans un premier temps, nous allons nous concentrer sur les informations structurales avant d'aborder la diffusion quasi-élastique et donc l'effet de la dynamique de l'échantillon sur le rayonnement diffusé.

4.2 Diffusion statique : Structure des dispersions colloïdales

Considérons dans un premier temps la structure du système à l'équilibre, c'est-à-dire que l'intensité diffusée est indépendante du temps et que l'on intègre sur toutes les énergies transférées. Cette dernière opération revient à inverser la transformée de Fourier temporelle pour $t = 0$ faisant ainsi disparaître l'intégrale sur le temps dans l'équation 4.3. Le terme incohérent est alors égal à une constante proportionnelle au nombre de diffuseurs, mais ne contient pas d'informations structurales. Concentrons nous sur le terme cohérent :

$$\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_\mathrm{coh} = \sum_{i,j}^{N}\langle b\rangle^2\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_j}\right\rangle \tag{4.6}$$

La section efficace de diffusion intégrée sur l'énergie est homogène comme son nom l'indique à une surface. En pratique, c'est souvent la section efficace par unité de volume $\frac{1}{V}\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_\mathrm{coh}$ homogène à l'inverse d'une longueur et dont l'unité usuelle est le cm^{-1} qui est utilisée.

4.2.1 Approximation biphasique – Notion de contraste

Pour étudier un système colloïdal dispersé dans un solvant ou une matrice, il est pratique de décrire le système dans le cadre d'une approximation biphasique. Les objets colloidaux occupent une fraction volumique ϕ et ont une longueur de diffusion cohérente $\langle b\rangle_\mathrm{p} = b_\mathrm{p}$. Le reste du volume est occupé par le milieu de dispersion défini par $\phi_\mathrm{s} = 1 - \phi$ et b_s. Cette description

est analogue au modèle de gaz de soluté évoqué plus haut. En introduisant la densité spatiale en particules $n_\mathrm{p}(\boldsymbol{r}) = \sum_i^N \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i)$ l'équation précédente devient :

$$\begin{aligned}\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_\mathrm{coh} &= \frac{1}{V^2}\iint b_\mathrm{p}^2 \left\langle n_\mathrm{p}(\boldsymbol{r}_1) n_\mathrm{p}(\boldsymbol{r}_2) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)}\right\rangle \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \\ &+ \frac{1}{V^2}\iint b_\mathrm{s}^2 \left\langle n_\mathrm{s}(\boldsymbol{r}_1) n_\mathrm{s}(\boldsymbol{r}_2) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)}\right\rangle \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \\ &+ 2\,\frac{1}{V^2}\iint b_\mathrm{p} b_\mathrm{s} \left\langle n_\mathrm{p}(\boldsymbol{r}_1) n_\mathrm{s}(\boldsymbol{r}_2) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)}\right\rangle \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Du fait de l'approximation biphasique les deux milieux sont les complémentaires l'un de l'autre : $n_\mathrm{s}(\boldsymbol{r}) = 1 - n_\mathrm{p}(\boldsymbol{r})$. Par conséquent, l'équation précédente se réécrit en omettant les termes en $\delta(\boldsymbol{q})$, ces derniers ne modifiant que le faisceau direct :

$$\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_\mathrm{coh} = \frac{b_\mathrm{p}^2 + b_\mathrm{s}^2 - 2b_\mathrm{p}b_\mathrm{s}}{V^2}\iint \left\langle n_\mathrm{p}(\boldsymbol{r}_1) n_\mathrm{p}(\boldsymbol{r}_2) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)}\right\rangle \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \tag{4.8}$$

Le préfacteur $\frac{b_\mathrm{p}^2+b_\mathrm{s}^2-2b_\mathrm{p}b_\mathrm{s}}{V^2} = \left(\frac{b_\mathrm{p}}{V} - \frac{b_\mathrm{s}}{V}\right)^2$ fait intervenir la différence entre les densités volumiques de longueurs de diffusion. L'intensité recueillie par le détecteur sera donc proportionnelle à ce facteur appelé contraste et noté par la suite $(\Delta\rho)^2$. Une technique importante découlant de cette constatation est la *variation de contraste* qui consiste à ajuster ce facteur pour souligner ou au contraire atténuer la diffusion soit en changeant l'isotope pour la diffusion de neutrons soit en modifiant le solvant en diffusion de lumière.

Si le milieu et les particules diffusent de la même façon, l'intensité diffusée sera uniforme, c'est donc le contraste entre les pouvoirs diffusants qui sera à l'origine du signal.

4.2.2 Facteurs de forme et de structure

Dans le cas d'objets sphériques, il est possible de découpler les corrélations intraparticulaires et interparticulaires en introduisant les distances aux centres de masses $\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{r}_{\mathrm{c}i} + \boldsymbol{R}_i$ où $\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}i}$ est la position du centre de masse et $\boldsymbol{R}_i$ le vecteur reliant le centre de masse au volume élémentaire considéré. On peut donc écrire $n_\mathrm{p}(\boldsymbol{r})$ comme la convolution entre une distribution de centres ponctuels et un habillage constituant le reste de la particule, ici sphérique :

$$n_\mathrm{p}(\boldsymbol{r}) = \int_{\boldsymbol{R}\in\text{particule}} n_\mathrm{c}(\boldsymbol{r}_\mathrm{c}) n(\boldsymbol{r}_\mathrm{c} - \boldsymbol{R})\mathrm{d}\boldsymbol{R} \tag{4.9}$$

avec n la densité à l'intérieur de la particule. Pour une sphère homogène, on a $n(\boldsymbol{r}_\mathrm{c} - \boldsymbol{R}) = 1$ à l'intérieur de la particule ($|\boldsymbol{r}_\mathrm{c} - \boldsymbol{R}| \leq d/2$) et zéro partout ailleurs, ce qui revient à intégrer sur le volume de la particule considérée uniquement. Il est également possible d'envisager une structure en couche pour les particules de type *core-shell* ou alors les particules recouvertes de surfactants.

Dans le cas de sphères homogènes, l'équation ci-dessus devient donc

$$\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_{\mathrm{coh}} = (\Delta\rho)^2 \int\int\int_{V_\mathrm{p}}\int_{V_\mathrm{p}} n_\mathrm{c}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}1}) n_\mathrm{c}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}2}) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}2}-\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}1})} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}_2-\boldsymbol{R}_1)} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}1}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}2}\mathrm{d}\boldsymbol{R}_1\mathrm{d}\boldsymbol{R}_2 \tag{4.10}$$

Soit encore, si autour de chaque centre la distribution de matière est identique, ce qui est le cas pour des sphères monodisperses :

$$\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_{\mathrm{coh}} = (\Delta\rho)^2 {V_\mathrm{p}}^2 P(\boldsymbol{q}) \int\int n_\mathrm{c}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}1}) n_\mathrm{c}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}2}) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}2}-\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}1})} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}1}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}2} \tag{4.11}$$

où $P(\boldsymbol{q}) = |F(\boldsymbol{q})|^2 = \left|\frac{1}{V_\mathrm{p}}\int_{V_\mathrm{p}} n(\boldsymbol{R})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}}\mathrm{d}\boldsymbol{R}\right|^2$ est le *facteur de forme* correspondant à la structure interne de la particule. Le terme restant sous l'intégrale n'est finalement que la transformée de Fourier de l'autocorrélation des positions des centres des particules $G(\boldsymbol{r}_{\mathrm{c}1}, \boldsymbol{r}_{\mathrm{c}2}, t = 0)$. Chaque centre étant statistiquement identique, une intégrale se simplifie en N_p et il reste finalement la transformée de Fourier de $G(\boldsymbol{r}, 0)$ que l'on peut exprimer à l'aide de la fonction de corrélation de paire $g(\boldsymbol{r})$:

$$\frac{1}{V}\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_{\mathrm{coh}} = (\Delta\rho)^2 {V_\mathrm{p}}^2 P(\boldsymbol{q}) \frac{N_\mathrm{p}}{V}\left[1 + \frac{N_\mathrm{p}}{V}\int g(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right] \tag{4.12}$$

La division par le volume fait figurer la section efficace de diffusion par unité de volume mesurée expérimentalement. Le terme entre crochet a déjà été évoqué dans les chapitres précédents, il s'agit du facteur de structure $S(\boldsymbol{q})$. Finalement, l'intensité diffusée peut donc dans ce cas se factoriser selon la forme :

$$I(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{V}\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_{\mathrm{coh}}(\boldsymbol{q}) = (\Delta\rho)^2 \phi V_\mathrm{p} P(\boldsymbol{q}) S(\boldsymbol{q}) \tag{4.13}$$

Un exemple de variation de l'intensité diffusée pour une suspension colloïdale est représentée sur la figure suivante :

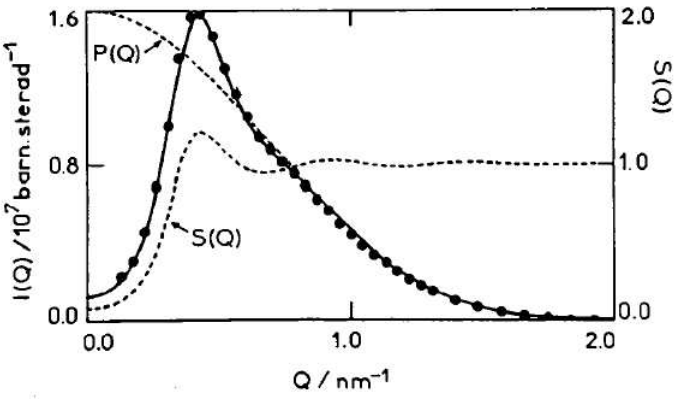

FIG. 4.3 – Intensité diffusée $I(q)$ et sa décomposition en facteur de structure $S(q)$ et de forme $P(q)$ [199]. Le facteur de forme est multiplié par $(\Delta\rho)^2\phi V_\mathrm{p}$ pour être comparé à $I(q)$.

On remarque que l'influence respective des deux termes ne se fait pas ressentir à la même échelle. À petit vecteur de diffusion q, c'est-à-dire pour les grandes distances c'est le facteur de structure, et donc les corrélations interparticulaires, qui imposent la forme que prend l'intensité, le facteur de forme tend alors vers 1. Pour les grandes valeurs de q, les distances sondées sont beaucoup plus faibles que les distances interparticulaires et c'est la forme de la particule qui est sondée. Nous allons maintenant étudier plus en détail le facteur de forme.

Facteur de forme et polydispersité

Pour des sphères monodisperses, l'intégration sur le volume de la particule d'une densité homogène conduit à l'expression suivante :

$$F_d(q) = \frac{1}{V_\mathrm{p}} \int_{V_\mathrm{p}} n(\boldsymbol{R}) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}} \mathrm{d}\boldsymbol{R} = 3\,\frac{\sin(qd/2) - qd/2\cos(qd/2)}{(qd/2)^3} \tag{4.14}$$

Experimentalement c'est le carré de $F(q)$, le facteur de forme $P(q)$, qui est mesurable. Le facteur de structure théorique d'une suspension de sphères de diamètre $d = 9,8$ nm est représenté Fig. 4.4. La valeur en $q = 0$ est bien sûr 1 ce qui correspond à l'intégrale de la densité sur tout le volume de la particule divisée par ce même volume. Pour les valeurs intermédiaires de vecteurs de diffusion, $P(q)$ présente des zéros marqués pour les valeurs $qd = 9{,}04$, $qd = 15{,}46$, *etc.*. Ainsi l'étude précise du facteur de forme permet dans ce cas de déterminer la taille des particules. Le comportement pour les plus grandes valeurs de vecteurs de diffusion $\boldsymbol{q}$ appelé régime de Porod donne une image précise de la surface et de la dimensionalité des particules [192, 193]. Pour des sphères, on observe le comportement asymptotique suivant pour l'enveloppe du facteur de forme : $P(q) \propto 1/q^4$. Plus généralement, la décroissance du factor de forme se fait en $P(q) \propto 1/q^p$, l'exposant p constituant un indicateur précis de la dimension, éventuellement fractale, des objets diffusants.

En pratique, les particules de ferrofluides ne sont pas monodisperses. Pour calculer le facteur de forme correspondant à une distribution en taille d'une suspension utilisée dans les expériences – par exemple avec $d_\circ = 9{,}8$ nm et $\sigma = 0{,}25$ – il faut pondérer par le carré du volume des particules. On obtient alors la formule suivante :

$$P(q) = \frac{\displaystyle\int_0^\infty |F_d(q)|^2 P(d) d^6 \mathrm{d}d}{\displaystyle\int_0^\infty P(d) d^6 \mathrm{d}d} \tag{4.15}$$

La conséquence immédiate est que le résultat observé est analogue à une superposition de courbes qui possèdent des minima différents. En conséquence, lorsque l'on fait augmenter la polydispersité, les minima s'estompent progressivement pour disparaître vers $\sigma = 0{,}2$ [19]. La courbe calculée correspondant à la distribution précédente est reportée Fig. 4.4. Le comportement asymptotique en $1/q^4$ est conservé.

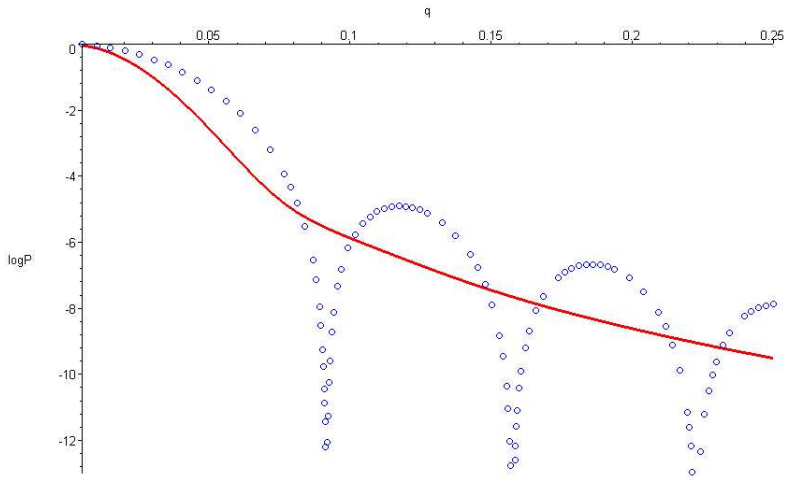

FIG. 4.4 – Effet de la polydispersité sur le facteur de forme $P(q)$. Les cercles représentent un facteur de forme monodisperse avec $d = 9,8$ nm, le trait continu un facteur de forme avec une distribution log-normale de même diamètre et de polydispersité $\sigma = 0,25$.

4.3 Traitements des données expérimentales

4.3.1 Mise en œuvre – Ordres de grandeurs

Si les différentes techniques de diffusion de rayonnement présentent de nombreuses analogies dans leur formalisme, il n'en est pas de même pour leur mise en œuvre pratique. Ainsi la diffusion de lumière est facilement utilisable au laboratoire[2] mais la diffusion de neutrons requiert une source intense de neutrons et seulement une vingtaine de centres capables de prodiguer cette technique existent dans le monde. En effet, il n'existe pas de source naturelle intense de neutrons et leur production doit se faire au moyen d'un accélérateur de particules (spallation) ou au cœur d'un réacteur nucléaire (fission). Pour notre étude nous avons eu accès aux installations de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble qui relève de la seconde catégorie.
Une fois les neutrons produits, ils sont thermalisés pour obtenir la gamme d'énergie (la gamme de longueur d'onde) souhaitée pour l'expérience. Pour la diffusion de neutrons aux petits angles qui a été employée dans cette étude, les neutrons présentaient une distribution maxwellienne créée au moyen d'une source froide, à savoir un réservoir d'une dizaine de litres d'eau lourde à 20 K. On parle alors de neutrons froids avec un maximum de flux pour $\lambda = 5$ Å. La distribution de neutrons est ensuite monochromatisée le plus souvent par un sélecteur hélicoïdal mécanique ($\Delta\lambda/\lambda \simeq 10\%$) filtrant les neutrons selon leur vitesse mais parfois par réflexion de Bragg avec une meilleure monochromaticité. L'installation expérimentale est ensuite constituée de cavités sous vide recouvertes d'un revêtement réfléchissant pour les neutrons appelées *guides* qui convoyent les neutrons vers l'échantillon. La collimation est alors ajustée selon la configuration

[2]Le dispositif expérimental est décrit plus loin (*cf* § 4.4.1).

choisie, la taille du faisceau frappant l'échantillon étant de l'ordre du centimètre. L'épaisseur des cuvettes en quartz utilisées a varié de 1 mm pour les échantillons les plus dilués jusqu'à 100 µm pour les suspensions dont la fraction volumique dépassait $\phi = 0{,}10$. Le détecteur est placé dans une enceinte remplie d'un gaz absorbant et peut être déplacé de 1 m de l'échantillon à quelques mètres voire quelques dizaines de mètres pour les machines les plus performantes. L'intensité est récoltée par un système d'acquisition informatique pour un traitement ultérieur. Le schéma suivant reprend les principales caractéristiques d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles.

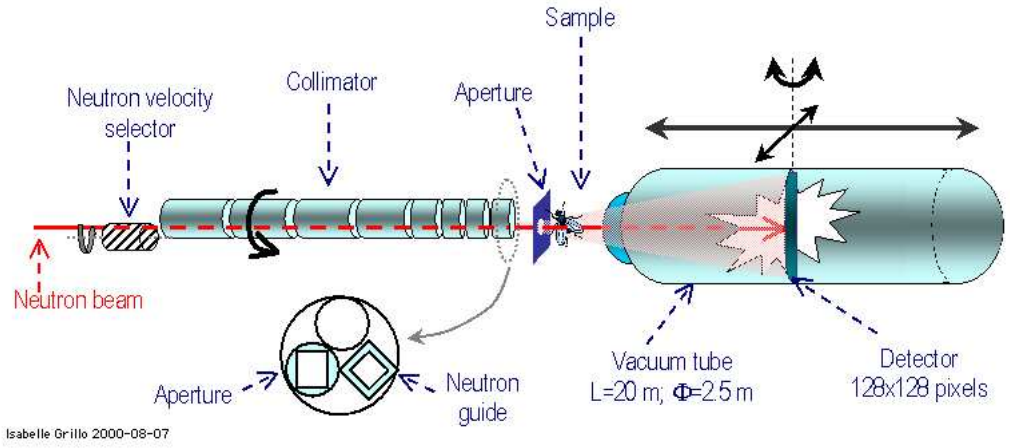

FIG. 4.5 – Schéma du spectromètre D22 de l'Institut LAUE-LANGEVIN (source I. Grillo – ILL Yellow Book)

4.3.2 Détermination de l'intensité absolue

Le spectre brut mesuré résulte non seulement de la diffusion de l'échantillon mais aussi de celle de la cellule qui le contient. Il faut également tenir compte des imperfections de la détection. En conséquence, un traitement préalable est nécessaire avant d'obtenir le spectre en intensité absolue :

$$\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|^{\mathrm{ech}} = \frac{\dfrac{N_{\mathrm{ech}}}{T_{\mathrm{ech}} e_{\mathrm{ech}} \Delta t_{\mathrm{ech}}} - \dfrac{N_{\mathrm{cv}}}{T_{\mathrm{cv}} e_{\mathrm{ech}} \Delta t_{\mathrm{cv}}}}{\dfrac{N_{\mathrm{ref}}}{T_{\mathrm{ref}} e_{\mathrm{ref}} \Delta t_{\mathrm{ref}}} - \dfrac{N_{\mathrm{cv}}}{T_{\mathrm{cv}} e_{\mathrm{ref}} \Delta t_{\mathrm{cv}}}} \left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|^{\mathrm{ref}} \tag{4.16}$$

où N est le nombre de neutrons reçu par l'élément de détecteur considéré (correspondant à un $\boldsymbol{q}$ donné), T la transmission mesurant le nombre de neutrons transmis par rapport au nombre de neutrons incidents (faisceau vide), e l'épaisseur de l'échantillon et Δt le temps de comptage[3].

[3]Plus précisément, pour s'abstraire des fluctuations du flux de neutrons sortant du réacteur, la normalisation se fait plutôt par ce qu'on appelle le *moniteur* qui mesure le nombre de neutrons arrivant sur l'échantillon

La formule ci-dessus exprime une difficulté inhérente des techniques de diffusion, à savoir qu'il faut connaître un échantillon de référence dont la section efficace de diffusion est connue. C'est le cas de l'eau légère pour les neutrons. Pour la diffusion de la lumière, il existe une procédure analogue où la référence peut être le benzène.

Dans une deuxième étape, il faut revenir à la partie cohérente qui correspond à la structure. On procède ainsi en otant la contribution du solvant seul.

$$\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_{\mathrm{coh}} = \left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|^{\mathrm{ech}} - (1-\phi)\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_{\mathrm{inc}}^{\mathrm{s}} \tag{4.17}$$

4.3.3 Séparation des facteurs de forme et structure

Il reste ensuite à séparer les différents termes de l'intensité diffusée. La première étape consiste à extraire le facteur de forme $P(\boldsymbol{q})$. Il faut alors pouvoir connaître parfaitement le facteur de structure $S(\boldsymbol{q})$ dans l'équation 4.13. Un cas pratique est la solution infiniment diluée où les particules colloïdales se comportent comme les molécules d'un gaz parfait. En conséquence, quel que soit $\boldsymbol{q}$ le facteur de structure vaut toujours 1 ($S(\boldsymbol{q}) \simeq 1$) conduisant à l'expression suivante :

$$\frac{1}{V}\left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{dil}}(\boldsymbol{q}) = (\Delta\rho)^2\phi^{\mathrm{dil}}V_{\mathrm{p}}P(\boldsymbol{q}) \tag{4.18}$$

Connaissant le contraste $(\Delta\rho)^2$, la fraction volumique ϕ^{dil}, il est possible de déterminer le facteur de forme $P(\boldsymbol{q})$ et le volume des particule V_{p} dans la limite thermodynamique : $P(q \to 0) \sim 1$. La seconde étape consiste à isoler le facteur de structure pour une suspension plus concentrée. Tous les termes autres que le facteur de structure et la fraction volumique restant constants, une simple division permet de calculer $S(\boldsymbol{q})$:

$$S^{\mathrm{c}}(\boldsymbol{q}) = \frac{\phi^{\mathrm{dil}} \times \left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{c}}}{\phi^{\mathrm{c}} \times \left.\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right|_{\mathrm{coh}}^{\mathrm{dil}}} \tag{4.19}$$

4.3.4 Détermination du second coefficient du viriel

Le second coefficient du viriel peut être a priori déterminé par l'étude des valeurs du facteur de structure $S(\boldsymbol{q})$ dans la limite thermodynamique $\boldsymbol{q} \to \boldsymbol{0}$ (voir chapitre 1). En pratique, on procède autrement principalement pour des raisons d'erreur numérique due à la division de l'intensité par le facteur de forme. L'étude de la limite du rapport ϕ/I avec I la section efficace de diffusion par unité de volume en $\boldsymbol{q} \to \boldsymbol{0}$ conduit au résultat suivant :

$$\lim_{\boldsymbol{q}\to\boldsymbol{0}} \frac{\phi}{I} = \frac{1}{(\Delta\rho)^2}\left(\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{\partial\Pi}{\partial\phi}\right) = \frac{1}{V_{\mathrm{p}}(\Delta\rho)^2}\frac{1}{S(0)} \tag{4.20}$$

Dans le chapitre 1, nous avons vu que pour des fractions volumiques suffisament faibles il était possible de faire un développement du viriel de la pression osmotique ou de la compressi-

bilité :

$$\frac{1}{S(0,\phi)} \sim 1 + \kappa_T \phi \tag{4.21}$$

L'équation 4.20 devient alors :

$$\lim_{q \to 0} \frac{\phi}{I} \sim \frac{1}{V_\mathrm{p} (\Delta\rho)^2} (1 + \kappa_T \phi) \tag{4.22}$$

L'étude à petits angles des spectres d'une série d'échantillons à fraction volumique variable permet donc de déterminer le second coefficient du viriel et donc de quantifier les interactions entre nanoparticules.

4.4 Diffusion quasiélastique : dynamique des dispersions

4.4.1 Diffusion dynamique de la lumière

Tout le formalisme développé jusqu'à maintenant concernait essentiellement les neutrons. Pour la diffusion de la lumière, l'interaction entre l'onde électromagnétique et la matière étant de nature différente, le préfacteur change mais tout le raisonnement concernant les interférences des amplitudes reste valable : la diffusion de la lumière mesure a priori des corrélations spatiales intra et interparticulaires. Toutefois, il faut pour que les équations précédentes restent valides, que la phase de l'onde traversant la particule soit peu différente de la phase de l'onde traversant le fluide. On se place alors dans l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans où l'analogie avec les neutrons est correcte [99, 100, 200] :

$$\frac{2\pi d}{\lambda} \left| \frac{n_\mathrm{p}}{n_\mathrm{s}} - 1 \right| \ll 1 \tag{4.23}$$

où d est le diamètre des particules ($d \simeq 10$ nm), λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé, n_i l'indice optique ($n_\mathrm{s} = n_{\mathrm{H_2O}} = 1{,}33$ et $n_\mathrm{p} = n_{\gamma\text{–}\mathrm{Fe_2O_3}} \simeq 3$ [201]).

De plus, étant donnée la taille des particules considérées dans cette étude et le domaine spatial sondé par la diffusion de la lumière, seules les corrélations interparticulaires seront accessibles. En particulier, la diffusion statique de la lumière permet d'accéder, comme la diffusion de neutrons aux petits angles, aux grandeurs thermodynamiques caractéristiques des suspensions [202]. C'est en partie ainsi que la courbe de pression osmotique du dextran a été déterminée [151]. Dans la suite, la discussion sera restreinte à la diffusion dynamique de la lumière.

Dispositif expérimental – grandeurs mesurées

Le dispositif expérimental est installé sur un goniomètre de la façon suivante [203]. La source de rayonnement est un laser He-Ne ($\lambda = 633$ nm), l'échantillon, préalablement filtré pour éviter la diffusion parasite d'éventuelles poussières, est placé au centre du goniomètre dans une enceinte thermostatée entourée d'un réservoir de toluène afin de minimiser la reflexion du faisceau sur les parois de la cuvette. Le détecteur (photomultiplicateur) est situé sur le bras mobile

du goniomètre dont la déviation angulaire peut être variée. D'autre part, une fente en amont du détecteur permet de choisir l'ouverture devant le détecteur privilégiant soit l'intensité détectée soit la résolution en vecteur de diffusion. Le signal est ensuite enregistré à l'aide d'un système d'acquisition informatique. Pour étudier les phénomènes rotationnels, il est possible d'utiliser un montage permettant d'analyser la dépolarisation du faisceau incident par l'échantillon. Dans cette configuration, un polariseur de type film polaroid a été placé entre le laser et l'échantillon et un analyseur de type prisme de Glan juste avant le détecteur. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 4.6.

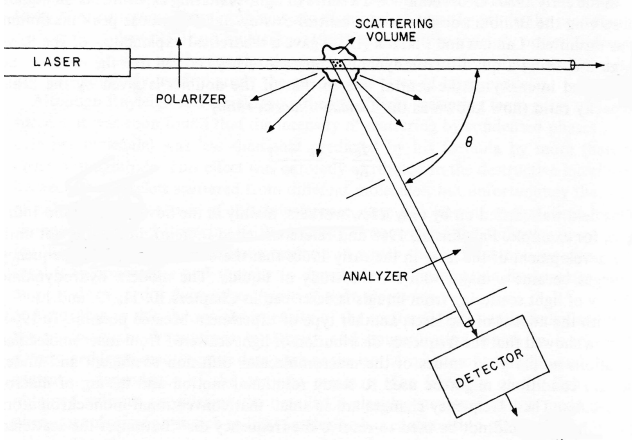

FIG. 4.6 – Montage usuel d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière [110].

Le signal détecté est analysé dans un corrélateur, qui pour une centaine d'intervalles de temps τ réalise l'opération suivante $\langle I_{\text{det}}(t) \times I_{\text{det}}(t+\tau)\rangle$. Le corrélogramme obtenu est une fonction du décalage temporel τ et du vecteur de diffusion $\boldsymbol{q}$ qui contient l'information sur la dynamique de l'échantillon. Comment extraire cette information ?

On peut montrer [110, 200] que la fonction de corrélation du champ électrique diffusé $g^{(1)}(\boldsymbol{q}, t)$ est liée à la fonction intermédiaire de diffusion $\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, t)$ par la formule suivante :

$$g^{(1)}(\boldsymbol{q}, \tau) = \frac{\langle E_{\text{dif}}(\boldsymbol{q}, t) E_{\text{dif}}(\boldsymbol{q}, t+\tau)\rangle}{\langle |E_{\text{dif}}|^2 \rangle} = \frac{\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, \tau)}{\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, 0)} \tag{4.24}$$

D'après les chapitres précédents, on s'attend à une décroissance exponentielle dans le cas d'un régime diffusif, permettant de déduire un coefficient de diffusion :

$$g^{(1)}(\boldsymbol{q}, t) = \frac{\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, t)}{\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, 0)} = \mathrm{e}^{-D_{\text{eff}} q^2 t} \tag{4.25}$$

Dans le cas idéal il faudrait donc pouvoir corréler directement les champs électriques mais en pratique seule l'intensité est mesurable par le détecteur. Il existe alors deux solutions : les détections homodyne et hétérodyne. Dans le second cas, une partie de l'intensité de la source E_{ref} est mélangée au signal diffusé E_{dif}. La corrélation du terme d'interférence $E_{\text{ref}} \times E_{\text{dif}}$ [110, 200] est

donc directement proportionnelle à $g^{(1)}(\boldsymbol{q}, t)$. Dans le cas homodyne il n'y pas de mélange avec un faisceau de référence et c'est la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée $g^{(2)}(\boldsymbol{q}, t)$ qui est étudiée directement. Cette dernière est en fait facilement liée à l'autocorrélation du champ diffusé $g^{(1)}(\boldsymbol{q}, t)$ par la relation de Siegert [204] :

$$g^{(2)}(\boldsymbol{q}, \tau) = \frac{\langle I_{\text{dif}}(\boldsymbol{q}, t) I_{\text{dif}}(\boldsymbol{q}, t+\tau)\rangle}{\langle |I_{\text{dif}}|^2 \rangle} = 1 + C\left|g^{(1)}(\boldsymbol{q}, \tau)\right|^2 \tag{4.26}$$

où C représente l'efficacité du système expérimental et est égale à 1 dans le cas idéal. C'est cette deuxième technique qui a été utilisée dans cette étude.

Protocole de mesure

En pratique, une expérience se déroule selon la procédure suivante ; le détecteur est placé à un angle θ déterminé pour lequel on détermine le vecteur de diffusion correspondant en fonction de l'indice optique du solvant n_{s} et de la longueur d'onde λ du rayonnement utilisé :

$$q = \frac{4\pi n_{\text{s}}}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{4.27}$$

À cette position, un corrélogramme est mesuré pendant une durée d'environ une dizaine de minutes selon le rapport signal sur bruit. Ensuite la procédure est répétée pour d'autres positions du détecteur. Le corrélogramme de l'intensité diffusée est analysé à l'aide du logiciel fourni par le fabriquant de l'appareil et on obtient donc directement la fonction $g^{(1)}(\boldsymbol{q}, t)$ à chaque angle, c'est-à-dire à chaque vecteur de diffusion $\boldsymbol{q}$. Il est également possible d'avoir accès à la distribution en temps de relaxation à l'aide d'une inversion numérique de transformée de Laplace effectuée par le programme CONTIN [205, 206]. En effet, si la suspension est constituée d'un ensemble de particules polydisperses, la diffusion verra apparaître une distribution en temps $P(\tau)$ avec $\tau = 1/Dq^2$ reliée à la distribution en taille. La fonction de corrélation $g^{(1)}(\boldsymbol{q}, t)$ s'écrira alors [200] :

$$g^{(1)}(\boldsymbol{q}, t) = \int_0^\infty P(\tau)\, \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau}} \mathrm{d}\tau \tag{4.28}$$

Cette dernière expression est formellement une transformée de Laplace et une inversion numérique donne accès à la distribution en temps. Les ferrofluides utilisés présentent malgré un tri en taille une polydispersité résiduelle non négligeable. Pour chaque angle, soit chaque vecteur d'onde, c'est en conséquence le temps moyen de la distribution qui est reporté sur les graphes correspondants.

Un aspect important, jusqu'alors passé sous silence est que toutes les équations écrites jusqu'alors supposent que le rayonnement est diffusé une seule et unique fois. Cependant si l'échantillon est suffisamment concentré ou bien l'épaisseur de la cellule trop grande, des processus de diffusion multiple peuvent avoir lieu. La conséquence immédiate est que la connaissance du chemin parcouru par le rayonnement est perdue, le ou les vecteurs de diffusion sont donc inconnus. Il existe néanmoins des expériences qui exploitent de tels spectres. Il s'agit de

la technique dite de *Diffusing Wave Spectroscopy* [207, 208] où la corrélation temporelle de speckles observés sur un capteur CCD est utilisée. Cette technique connaît un engouement récent pour l'étude des verres colloïdaux et autres systèmes à dynamique lente. Ce phénomène doit toutefois être évité si on souhaite conserver la dépendance en vecteur de diffusion. La géométrie cylindrique du montage rend difficile la modification de l'épaisseur de l'échantillon. La seule possibilité est alors d'examiner des suspensions très diluées [209], sachant en plus que l'absorption dans la gamme UV-visible des suspensions est conséquente. En effet, la courbe représentant le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde est présentée au chapitre 5. Elle montre que pour le rouge l'absorption reste relativement importante de l'ordre de $3\ 10^5\ \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{L} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$. Finalement, la gamme de fractions volumiques pour lesquelles le nombre de coups sur le détecteur donne un rapport signal sur bruit correct est $\phi = 0{,}00001 - 0{,}001$. Une conséquence immédiate est que l'étude des solutions concentrées, donc de l'effet des interactions entre particules, ne pourra pas être menée. En revanche, les expériences de diffusion de lumière donneront accès au coefficient de diffusion dans la limite infinimenent diluée, valeur de référence pour toute autre étude.

Ordres de grandeurs

La gamme de vecteurs de diffusion sondée par le dispositif expérimental est de $q = 10^{-2} - 2{,}5\ 10^{-2}\ \mathrm{nm}^{-1}$. En pratique, les temps de relaxation mesurés sont compris entre 0,05 et 0,5 µs. Par conséquent, les temps sondés sont plus courts que le temps de relaxation structurale mais bien plus longs que le temps de relaxation des vitesses : $\tau_\mathrm{B} \ll \tau < \tau_\mathrm{I}$. L'échelle de taille sondée est en revanche beaucoup plus grande que la taille des particules, c'est donc la dynamique collective aux temps courts qui est accessible par cette technique. Toutefois, d'après ce qui a été dit dans le paragraphe précédent, seules les suspensions diluées, à savoir sans interactions, peuvent être étudiées. Le coefficient de diffusion collectif se confond dans cette limite avec le coefficient d'autodiffusion.

Diffusion rotationnelle

Une analyse de la dépolarisation du faisceau par l'échantillon peut a priori fournir des informations sur la diffusion rotationnelle. Les particules doivent pour cela présenter une anisotropie optique, ce qui est le cas pour les particules de maghémite[4]. On considère un rayonnement polarisé dans la direction perpendiculaire au plan de diffusion ($\boldsymbol{P} \perp \boldsymbol{k}_\mathrm{i}$, $\boldsymbol{P} \perp \boldsymbol{k}_\mathrm{f}$, $\boldsymbol{P} \perp \boldsymbol{q}$). Le plan de diffusion étant en pratique horizontal du fait de l'utilisation d'un goniomètre, cette polarisation sera indicée V. La polarisation perpendiculaire, donc horizontale, sera indicée H. Ainsi l'analyse de la polarisation du rayonnement diffusée fait apparaître deux fonctions de corrélations $g^{(1)}_\mathrm{VV}(\boldsymbol{q}, t)$ et $g^{(1)}_\mathrm{VH}(\boldsymbol{q}, t)$, cette dernière étant la composante dépolarisée. En supposant que la particule présente une anisotropie uniaxiale, c'est-à-dire que le tenseur de polarisabilité possède une symétrie cylindrique avec $\alpha_\parallel$ le long de l'axe et $\alpha_\perp$ dans les directions perpendiculaires, il est possible de définir les grandeurs $\bar{\alpha}$, polarisabilité moyenne, et β, anisotropie de polarisabilité,

[4]Cet aspect sera discuté en détail dans le chapitre traitant de la biréfringence magnéto-optique (*cf* chap. 6).

comme [110] :

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} \qquad \beta = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \tag{4.29}$$

La composante dépolarisée de l'intensité est directement proportionnelle au carré de l'anisotropie β^2. En découplant les mouvements rotationnels et translationnels, et si on suppose qu'il n'y a pas de corrélation angulaire entre les particules, hypothèse raisonnable vis-à-vis de la dilution des échantillons mentionnée plus haut, il est possible de déterminer les deux fonctions de corrélations $g^{(1)}(\boldsymbol{q}, t)$ [110, 210, 211, 212, 213] :

$$g^{(1)}_{\mathrm{VV}}(\boldsymbol{q}, t) = \frac{\left\{1 + \frac{4}{45}\frac{\beta}{\bar{\alpha}}^2 \mathrm{e}^{-6D^{\mathrm{r}}t}\right\} \mathrm{e}^{-D^{\mathrm{t}}q^2 t}}{\left\{1 + \frac{4}{45}\frac{\beta}{\bar{\alpha}}^2\right\}} \tag{4.30}$$

$$g^{(1)}_{\mathrm{VH}}(\boldsymbol{q}, t) = \mathrm{e}^{-6D^{\mathrm{r}}t} \mathrm{e}^{-D^{\mathrm{t}}q^2 t} \tag{4.31}$$

L'analyse de la fonction $g^{(1)}_{\mathrm{VH}}(\boldsymbol{q}, t)$ donne donc un accès particulièrement aisé au coefficient de diffusion rotationnel. La difficulté expérimentale réside dans le fait qu'il faut travailler entre polariseur et analyseur croisés en plus des difficultés déjà évoquées préalablement. Le signal observé avec le dispositif expérimental utilisé était malheureusement alors du même ordre de grandeur que le bruit de fond, rendant toute exploitation ultérieure illusoire. Finalement l'anisotropie β des particules est peut être trop faible et en tout état de cause les fractions volumiques examinées sont vraisemblablement trop faibles pour que la composante dépolarisée soit mesurable.

4.4.2 Spectrométrie à écho de spin de neutrons

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent (DLS), il est possible d'envisager la mesure d'un transfert d'énergie en comparant l'énergie du rayonnement incident à l'énergie du rayonnement diffusé, la monochromatisation étant alors essentielle pour avoir une bonne résolution sur l'énergie transférée. Pour les neutrons, la conséquence d'une telle monochromatisation d'un faisceau de neutrons froids serait une diminution bien trop contraignante du flux. L'étude des phénomènes de très faibles tranferts d'énergie doit donc se faire à l'aide d'une autre méthode. F. Mezei [214] a mis au point une technique permettant de découpler la résolution en énergie de la perte de flux. Le principe consiste à utiliser les propriétés magnétiques du neutron pour en faire une sorte de nanochronomètre. Examinons donc dans un premier temps ces propriétés magnétiques.

Interaction d'un neutron avec un champ magnétique

Le neutron comme le proton porte un spin $\frac{1}{2}$ et en présence d'un champ magnétique, il se comporte comme un moment magnétique classique : il précesse à la fréquence de Larmor $\nu_{\mathrm{L}} = |\gamma_{\mathrm{n}}|B$ avec γ_{n} le rapport gyromagnétique du neutron égal à $-29,16\ \mathrm{MHz} \cdot \mathrm{T}^{-1}$. Ainsi un

neutron animé d'une vitesse v_1 qui parcourt un domaine où règne un champ $\boldsymbol{B}_1$ sur la longueur ℓ_1 aquiert la phase suivante par rapport à l'origine :

$$\varphi_1 = \frac{\gamma_n B_1 \ell_1}{v_1} \tag{4.32}$$

Écho de spin

L'idée sur laquelle est fondée la technique d'écho de spin consiste à stocker l'information sur la dynamique de l'échantillon dans cette phase. On voit cependant qu'un faisceau peu monochromatisé perd très rapidement sa polarisation. L'astuce consiste alors à faire parcourir au spin du neutron le chemin exactement inverse du précédent pour atteindre une repolarisation du faisceau comme pour l'écho de Hahn en résonance magnétique nucléaire. Formellement, il suffit d'inverser exactement le champ sur la même longueur ce qui reviendrait à arrêter le chronomètre et faire tourner les aiguilles dans le sens inverse. En pratique, cette solution conduirait à l'apparition de champs latéraux parasites qui dégraderaient l'efficacité de l'expérience. La solution adaptée, encore une fois proche de la R.M.N., est de renverser brutalement la polarisation du faisceau. À l'aide d'un champ magnétique localisé créé par une bobine plate (π-flipper de Mezei), les spins sont brutalement retournés. S'ils subissent ensuite exactement la même intégrale de champ, il recouvrent alors, quelle que soit leur vitesse, c'est-à-dire la longueur d'onde du neutron, leur polarisation initiale : c'est *l'écho de spin*. C'est ce qui se produit théoriquement lorsque l'échantillon placé juste après le renversement de la polarisation est un diffuseur élastique. En revanche, s'il se produit un échange d'énergie entre l'échantillon et les neutrons, la vitesse de ces derniers sera modifiée et l'écho obtenu sera atténué, car la repolarisation ne sera pas complète. On obtient au premier ordre en v un déphasage de :

$$\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{\gamma_n B \ell}{m v^3} \hbar\omega \tag{4.33}$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie échangée et v la vitesse du neutron incident. La chorégraphie des spins est résumée sur le schéma 4.7 ci-après.

Mesure des échanges d'énergies

Pour mesurer ce déphasage et donc l'échange d'énergie, il faut mesurer la polarisation finale. Dans ce but, on utilise un analyseur et la proportion de neutrons transmis est alors $\cos\varphi$. Cette polarisation doit être moyennée sur tous les processus d'échange d'énergie qui ont lieu entre les neutrons et l'échantillon contenus dans la section différentielle de diffusion $\mathcal{I}(\boldsymbol{q}, \omega)$.

$$P = \langle \cos\varphi \rangle = \frac{\int \cos\left(\frac{\gamma_n B \ell}{m v^3} \hbar\omega\right) \mathcal{I}(\boldsymbol{q}, \omega) \mathrm{d}\omega}{\int \mathcal{I}(\boldsymbol{q}, \omega) \mathrm{d}\omega} \tag{4.34}$$

En remarquant que le rapport $t_F = \frac{\gamma_n B \ell \hbar}{m v^3}$ est homogène à un temps, on constate que la mesure de la polarisation du faisceau P est en fait la transformée de Fourier réelle de la section différentielle de diffusion $\mathcal{I}(\boldsymbol{q}, \omega)$ pour le temps de Fourier t_F divisée par sa valeur à $t_F = 0$.

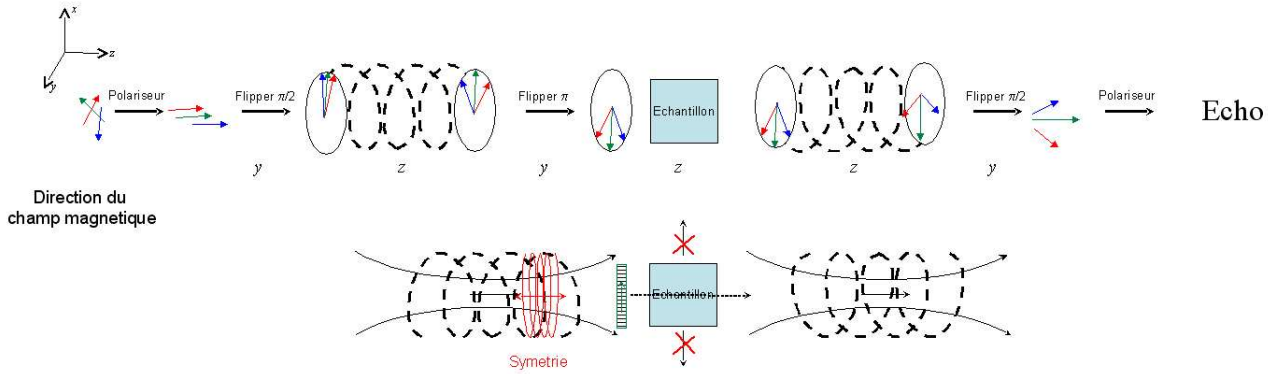

FIG. 4.7 – La partie supérieure de la figure représente l'évolution d'une population de spins de neutrons au cours de l'expérience d'écho de spin. La partie inférieure schématise la présence et la direction des champs magnétiques imposés.

Pour des particules dont la forme et le volume ne changent pas, les échanges d'énergies se réduisent à des déplacements des centres des particules. Par conséquent, les facteurs stationnaires sont éliminés par la division et on peut donc réécrire dans le cas présent la polarisation en ne faisant intervenir que la fonction intermédiaire de diffusion :

$$P = \frac{\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, t_{\mathrm{F}})}{\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, 0)} \tag{4.35}$$

Gamme de q et de temps accessibles – ordre de grandeurs

L'information issue de la polarisation permet donc de suivre l'évolution de la structure en fonction du temps mais aussi de l'espace. L'espace réciproque accessible va des grands angles (résolution atomique) à une gamme proche des petits angles selon le détecteur utilisé. La gamme de temps sondés résulte des variations possibles du facteur t_{F}. Pour avoir des temps longs, il faut pouvoir maintenir des champs magnétiques intenses homogènes sur plusieurs mètres, ce qui représente une réelle difficulté expérimentale. L'autre solution est d'augmenter la longueur d'onde utilisée, le temps de Fourier étant proportionel à λ^3, mais c'est alors la queue de la distribution des neutrons froids qui est utilisée avec une perte de flux conséquente. Par exemple, pour un champ d'environ 0,2 T dans les bobines de précession (soit une intensité de 400 A et quelques 10 000 précessions environ) avec une longueur d'onde de 14,5 Å, on atteint le temps maximum d'environ 120 ns. Ce temps déjà très long pour la technique de l'écho de spin est en fait relativement court pour la dynamique des suspensions colloïdales qui nous concerne : il donne accès à la dynamique aux temps courts, bien en dessous du temps de relaxation structurale. En revanche, cette échelle de temps s'incrit complètement dans la gamme décrite par la dynamique brownienne : $\tau_{\mathrm{B}} \ll t_{\mathrm{Fmax}} < \tau_{\mathrm{I}}$.

Procédure expérimentale – Traitement des données

La réalité de l'expérience diffère quelque peu de cette description jusqu'ici idéale. La première étape consiste à mesurer la résolution de l'appareil, c'est-à-dire en fait tous les défauts entraînant une diminution de la polarisation sans que l'échantillon en soit la cause. Il s'agit principalement pour la spectrométrie à écho de spin des inhomogénéités de champ magnétique sur le parcours des neutrons. L'échantillon est alors remplacé par un fort diffuseur élastique dans la zone d'intérêt (graphite pyrolithique ou polystyrène pour les petits angles ou quartz pour les grands angles). On observe souvent alors que la polarisation diminue avec l'intensité du champ de précession, les inhomogénéités étant de plus en plus importantes malgré plusieurs dizaines de bobines qui œuvrent souvent pour la maintenir ! Une fois la résolution mesurée, il suffit de diviser la valeur correspondant à l'échantillon par la résolution obtenue dans les mêmes conditions pour avoir le rapport $\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, t_\mathrm{F})/\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, 0)$, la convolution étant transformée dans l'espace réciproque en une simple multiplication.

Mais comment la polarisation est-elle mesurée ?
Il existe une bobine dite de symétrie qui modifie légèrement le champ qui règne dans une des bobines de précession, ce qui permet d'observer la polarisation autour de l'équilibre entre le nombre de précessions dans les deux bobines. Il est ainsi possible de reconstruire la forme de l'écho et de déterminer son amplitude. Pour la valeur particulière $t_\mathrm{F} = 0$, l'amplitude de l'écho est donnée par une analyse de la polarisation du faisceau après l'échantillon obtenue en allumant ou éteignant le flipper π et en corrigeant de son efficacité [215]. La polarisation observée en fonction du nombre de précessions et de l'amplitude balayée par la bobine de symétrie est représentée ci-après Fig. 4.8.

On remarque les oscillations de polarisation parcourues par la bobine de symétrie. Elles sont dues au terme en $\cos(\omega t_\mathrm{F})$ et s'atténuent du fait de la polychromaticité du faisceau, inversement proportionnelle à la largeur de l'écho dans cette direction. En pratique, une mesure de quatre ou huit points dans cette zone permet de connaître l'amplitude de polarisation mais multiplie d'autant le temps de comptage. Ensuite, on parcourt l'écho en faisant varier le nombre de précessions c'est-à-dire le temps de Fourier : l'écho décroit alors du fait des échanges d'énergie avec l'échantillon. D'après ce qu'on a vu préalablement pour $\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, t)$, on s'attend à une décroissance exponentielle dans le cas d'un régime diffusif, permettant de déduire un coefficient de diffusion :

$$P = \frac{\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, t_\mathrm{F})}{\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, 0)} = \mathrm{e}^{-D_\mathrm{eff} q^2 t_\mathrm{F}} \tag{4.36}$$

Présence d'un champ extérieur – configuration ferromagnétique

Une des questions particulièrement intéressante quant à l'étude de la dynamique des ferrofluides est l'effet d'un champ statique externe sur la diffusion. Mais comment envisager l'introduction d'un champ intense dans un système expérimental où l'influence du champ terrestre doit être corrigée ?

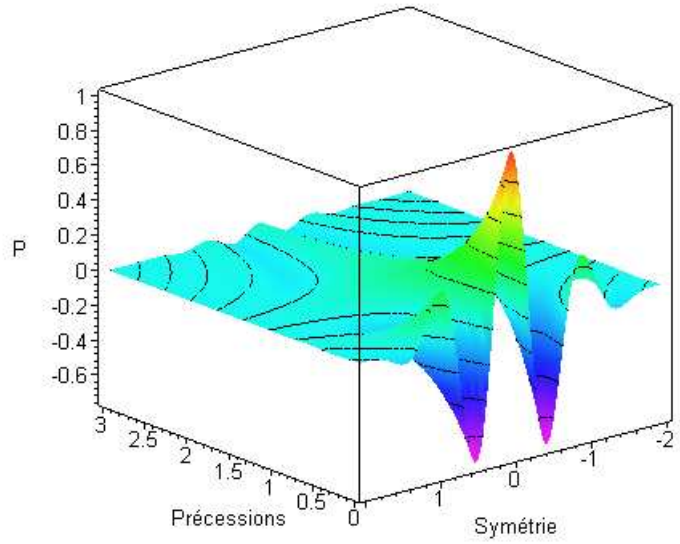

FIG. 4.8 – Polarisation analysée en fonction du nombre de précessions et de l'amplitude balayée par la bobine de symétrie. Les unités sont arbitraires. Cette figure est inspirée des références [216, 217] où la fonction intermédiaire de diffusion est de la forme : $\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, t_{\mathrm{F}}) = \mathcal{F}(\boldsymbol{q}, 0)\ \mathrm{e}^{-D_{\mathrm{eff}} q^2 t_{\mathrm{F}}}$.

En effet, l'introduction d'un champ intense dans la direction perpendiculaire au trajet des neutrons agirait comme un flipper de MEZEI et entraînerait une perte de la polarisation du faisceau de neutrons. La solution est de modifier la configuration du spectromètre pour finalement utiliser ce champ externe comme un champ de précession en conservant ainsi l'information sur la dynamique de l'échantillon. MEZEI [218, 219] a donc proposé une variante connue sous le nom de *configuration ferromagnétique* où des champs magnétiques extérieurs atteignant 7 tesla [220] peuvent être utilisés. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 4.9.

Le principe consiste à guider la polarisation par le champ magnétique. En effet si les spins sont alignés dans la direction du champ, ils conservent cette position stable[5]. Si la direction du champ évolue lentement, c'est-à-dire si ce phénomène est lent par rapport à la précession de Larmor, la polarisation reste alignée dans la direction du champ : on parle de changement *adiabatique*. Dans le cas opposé, il y a une précession rapide autour de l'axe du champ comme dans les flippers. Concrètement, le flipper π qui inversait la polarisation dans le plan de précession est remplacé par un flipper $\pi/2$ dont l'effet est de basculer une partie de la polarisation le long de l'axe du champ de précession, l'autre partie étant perdue. Il y a donc dans cette étape une perte de la moitié du signal. Ensuite la polarisation est guidée par des bobines additionnelles

[5]Ce même principe est utilisé dans les guides en amont des expériences utilisant des neutrons polarisés : la polarisation est conservée par l'application d'un faible champ statique.

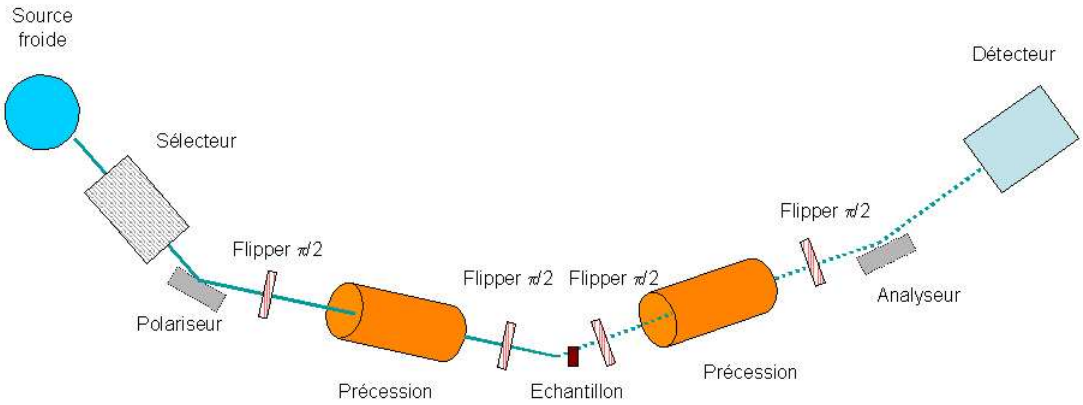

FIG. 4.9 – Dispositif d'un spectromètre à écho de spin en configuration ferromagnétique.

jusqu'à s'aligner dans le champ externe imposé à l'échantillon. De même, après l'échantillon, la polarisation est réalignée progressivement le long du champ de précession avant d'être basculée dans le plan perpendiculaire par une seconde bobine $\pi/2$ et d'initier la seconde période de précession. Cette trajectoire est résumée sur le schéma FIG. 4.10.

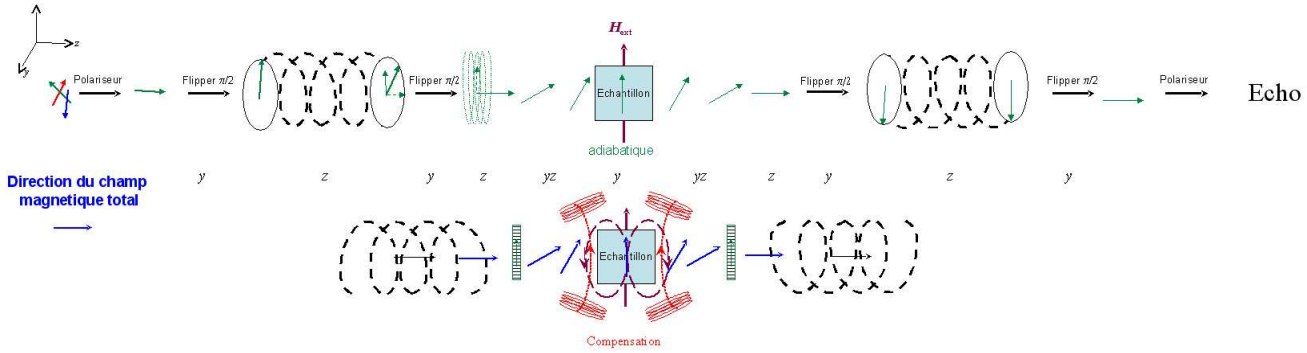

FIG. 4.10 – La partie supérieure de la figure représente l'évolution d'une population de spins de neutrons au cours de l'expérience d'écho de spin en configuration ferromagnétique. La partie inférieure schématise la présence et la direction des champs magnétiques imposés.

Les résultats obtenus par les méthodes de diffusion de rayonnements sont présentés respectivement aux chapitre 7 pour les propriétés structurales et au chapitre 8 pour la dynamique translationnelle.

Chapitre 5

Diffusion Rayleigh Forcée

Sommaire

5.1 Principe 77
5.1.1 Présentation générale 77
5.1.2 Mesure d'un coefficient de diffusion 78
5.2 Mise en œuvre expérimentale 80
5.2.1 Spectre d'absorption des échantillons 80
5.2.2 Dispositif interférentiel 81
5.2.3 Dispositif par image d'une grille 82

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la diffusion de rayonnements est sensible aux inhomogénéités spatiales, en particuliers aux fluctuations de concentration. Jusqu'à maintenant, seules les fluctuations spontanées ont été prises en considération, mais il est possible de créer artificiellement ces inhomogénéités, la diffusion de rayonnement est alors forcée. Les inhomogénéités sont dans le cas de la diffusion Rayleigh forcée induites par l'absorption d'un rayonnement lumineux et permettaient à l'origine d'étudier la diffusion thermique dans les solides [221] et les liquides [222, 223]. Plus récemment la technique a été élargie à la mesure du transport de matière [224, 225, 226].
Les mesures de diffusion Rayleigh forcée se sont déroulées en collaboration avec A. Bourdon et G. Demouchy.

5.1 Principe

5.1.1 Présentation générale

La diffusion Rayleigh Forcée est une technique efficace pour étudier les transferts de matière sur des échelles de quelques dizaines ou centaines de micromètres [201, 227, 228, 229, 230]. Elle est ainsi complémentaire de la diffusion dynamique de lumière qui sonde des échelles plus petites (*cf* chap. 4). Cette technique consiste à créer, par absorption d'un faisceau lumineux

incident, un réseau d'absorption dans l'échantillon soit par photoblanchiment[1] soit par création d'un motif périodique de température, ce dernier induisant alors un mouvement de matière du fait de l'effet Soret ou thermodiffusion [231]. On observe ensuite la relaxation du réseau transitoire de concentration ce qui permet d'en déduire un coefficient de diffusion translationnel. Dans le premier cas, comme les molécules photosensibles qui ont absorbé le rayonnement sont à la même concentration que les molécules initiales, il n'y a pas de gradient de concentration en tant que tel dans la solution. Dans l'hypothèse où la transformation due à l'absorption ne modifie pas la molécule de façon drastique, on observe une diffusion de traceurs et un coefficient d'autodiffusion est mesuré. Dans le cas thermique, l'effet Soret construit un gradient de concentration et donc la mesure donne accès à un coefficient de diffusion de gradient ou collectif [228]. Au cours de ce travail, c'est la seconde technique qui a été utilisée.

5.1.2 Mesure d'un coefficient de diffusion

Un modèle permettant d'interpréter l'évolution de l'intensité diffusée et d'exploiter les résultats a été élaboré par J. Lenglet [201]. Les deux variables pertinentes permettant de décrire le système sont la température T et la fraction volumique en particule ϕ dépendant de l'espace et du temps. En négligeant les phénomènes de convection, l'évolution du système au cours du temps suit les deux équations de conservation suivantes :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{J}_{\text{th}} + \dot{Q} \tag{5.1}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{J}_{\text{p}} \tag{5.2}$$

où J_{th} et J_{p} représentent respectivement les flux thermique et de particules, ρ, c_p et $\dot{Q}$ la densité, la chaleur spécifique ainsi que la puissance thermique volumique apportée par l'illumination. Les flux s'expriment de la façon suivante :

$$\boldsymbol{J}_{\text{th}} = -\rho c_p D_{\text{th}} \boldsymbol{\nabla} T \tag{5.3}$$

$$\boldsymbol{J}_{\text{p}} = -D^{\text{t}} \left(\boldsymbol{\nabla} \phi + S_T \boldsymbol{\nabla} T \right) \tag{5.4}$$

avec D_{th} le coefficient de diffusion thermique et et D^{t} le coefficient de diffusion translationnelle déjà évoqué. Dans le flux thermique, le terme en $\boldsymbol{\nabla}\phi$ est négligé car l'effet Dufour, effet réciproque de l'effet Soret, est d'amplitude trop faible [232]. En pratique, nous allons voir que les effets thermiques et de transport de matières peuvent très facilement être découplés.

Dans les ferrofluides, du fait de la taille des particules et comme la diffusivité thermique du milieu se confond avec celle du solvant, la réponse thermique s'établit beaucoup plus rapidement que la réponse de la matière. En effet, si on compare la conduction thermique et la diffusion, en utilisant le nombre de Lewis Le :

$$Le = \frac{D^{\text{t}}_{\circ}}{D_{\text{th}}} \tag{5.5}$$

[1] Des molécules de colorant passent dans un état excité sous l'effet d'un rayonnement intense et ne sont plus à même de capter le même rayonnement, la solution absorbe moins, elle blanchit sous l'effet du rayonnement.

On obtient $Le < 10^{-3}$ en prenant pour le coefficient de diffusion $D^{\mathrm{t}}_{\circ} \simeq 10^{-11}\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$ et le coefficient de diffusion thermique de l'eau $D^{\mathrm{H_2O}}_{\mathrm{th}} = 1,4\ 10^{-7}\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$. Cette différence importante permet de découpler et donc de mesurer séparément les deux effets. Ainsi, après la rapide disparition des inhomogénéités de température, les particules ayant à peine esquissé un déplacement, il est possible de ne s'intéresser qu'à la relaxation du réseau de concentration.
En présence d'un rayonnement pompe, la fraction volumique atteint un état stationnaire dans une température moyenne où le flux de thermodiffusion compense le flux de diffusion libre. Après l'arrêt du faisceau pompe, la thermodiffusion est stoppée et seule la diffusion libre opère selon l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D^{\mathrm{t}} \boldsymbol{\nabla}^2 \phi \tag{5.6}$$

La résolution dans l'espace réciproque de cette équation donne :

$$\tilde{\phi}(q,t) = \tilde{\phi}(q,t=0)\mathrm{e}^{-q^2 D^{\mathrm{t}} t} \tag{5.7}$$

où $t = 0$ est l'instant où le faisceau pompe a été coupé et $\tilde{\phi}(q,t)$ la transformée de Fourier spatiale de la fraction volumique. Une fois le réseau de concentration réalisé, il est possible d'observer la relaxation de ce réseau à l'aide d'un faisceau sonde peu absorbé par le milieu, mais diffracté par les inhomogénéités de concentration, ce qui donne directement la mesure de $\tilde{\phi}(q,t)$. Dans ce but, on mesure l'intensité diffractée au premier ordre après un pulse de faisceau excitateur. On observe alors après la très rapide uniformisation de la température dans le milieu, la relaxation plus lente des inhomogénéités de concentration.

L'intensité diffractée prend la forme suivante analogue aux détections homodyne et hétérodyne pour la diffusion de la lumière (*cf* chap. 4)[2] :

$$\mathsf{I}(q,t) = \mathsf{B}_{\mathrm{inc}} + (\mathsf{B}_{\mathrm{coh}} + \mathsf{S}(q,t))^2 \tag{5.8}$$

où q est le vecteur d'onde du réseau transitoire créé à l'intérieur de l'échantillon. $\mathsf{B}_{\mathrm{inc}}$ représente le bruit de fond incohérent, dont la contribution est facilement réduite à une quantité négligeable par l'utilisation d'un filtre interférentiel devant le photomultiplicateur et une obscurité correcte. Il est évalué en mesurant l'intensité optique recueillie sur le détecteur lorsque le laser sonde est éteint. En revanche, le terme $\mathsf{B}_{\mathrm{coh}}$ est le bruit de fond cohérent qui interfère directement avec le signal d'intérêt. Il provient du *speckle* intrinsèque du laser sonde mais aussi de toutes les imperfections se situant sur le trajet optique. Sa contribution est rarement négligeable et il faut donc exploiter l'intensité obtenue de la façon suivante :

$$\mathsf{S}(q,t) = \sqrt{\mathsf{I}(q,t) - \mathsf{B}_{\mathrm{inc}}} - \mathsf{B}_{\mathrm{coh}} \tag{5.9}$$

En reprenant l'équation 5.7 d'évolution de ϕ en l'absence d'illumination [232, 230], on trouve un signal de la forme :

$$\mathsf{S}(q,t) = \mathsf{S}(q,0)\mathrm{e}^{-t/\tau(q)} \tag{5.10}$$

[2]Il est à noter que des montages à détection hétérodyne ont déjà été reportés dans la littérature [233], montrant des avantages non négligeables sur la détection homodyne.

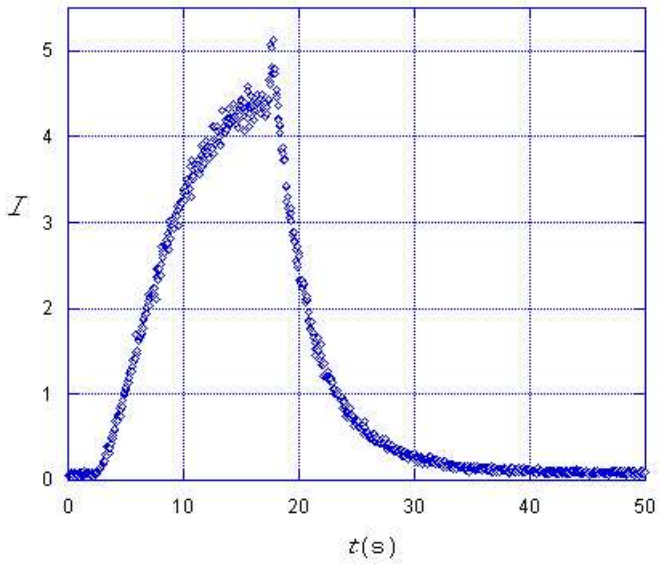

FIG. 5.1 – Intensité diffractée au premier ordre lors d'une expérience de diffusion Rayleigh forcée. La montée de l'intensité correspond à la création du réseau de concentration. Les grandes fluctuations observées dans ce régime sont causées par la formation et la destruction rapide du réseau de température induites par la nature périodique du faisceau pompe. La décroissance de l'intensité suit la coupure du faisceau pompe. On remarque la brusque remontée de l'intensité à la coupure, caractéristique d'un coefficient Soret négatif (les particules se déplacent vers les régions chaudes).

où $\mathsf{S}(q,0)$ est proportionnel au coefficient Soret S_T, à l'amplitude du réseau de température créé dans l'échantillon et à la dépendance de l'indice optique du milieu avec la fraction volumique en particules $\frac{\partial n}{\partial \phi}$. Un ajustement de la courbe de relaxation par une monoexponentielle décroissante permet donc d'obtenir $\tau(q)$. La dépendance en q de $\tau(q)$ permet d'identifier le mode de transport. Pour les échantillons testés, seuls des régimes diffusifs ont été observés : $\frac{1}{\tau(q)} = D^t q^2$. Il est alors possible de déduire un coefficient de diffusion à l'aide d'une simple régression linéaire comme sur la figure 5.2.

5.2 Mise en œuvre expérimentale

5.2.1 Spectre d'absorption des échantillons

Afin de choisir les rayonnements pompes (absorbé) et sonde (peu absorbé), le spectre d'absorption dans la gamme UV-visible des échantillons a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre Hitachi U-2000. Le spectre présenté sur la figure 5.3 résulte de plusieurs dilutions du fait de l'évolution sur plusieurs ordres de grandeurs de la transmission pour les faibles longueurs d'onde. La conversion des fractions volumiques en concentration molaire afin d'exprimer l'extinction molaire dans les unités habituelles, à été effectué en utilisant le volume moyen des

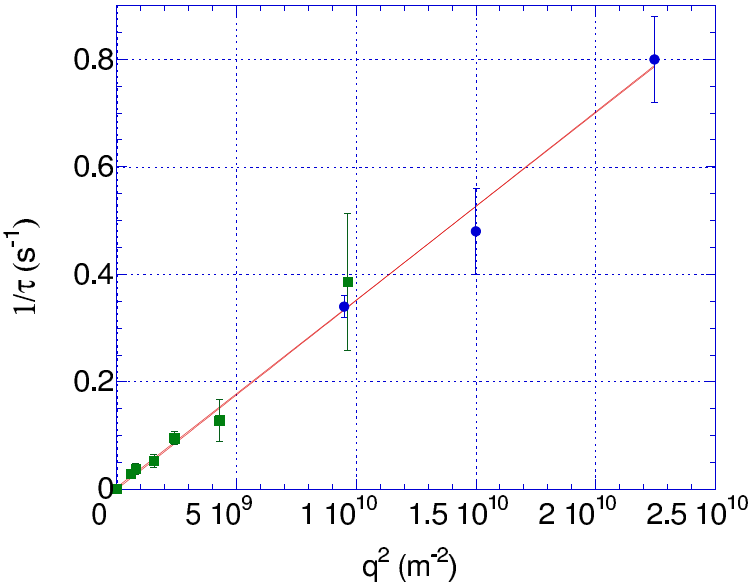

FIG. 5.2 – Représentation de l'inverse du temps de relaxation $1/\tau$ en fonction du carré du vecteur de diffusion q^2. La pente donne le coefficient de diffusion D^t. Les carrés sont obtenus par le dispositif de projection d'une grille, les cercles à l'aide du montage interférentiel.

particules :

$$c(\text{mol/L}) = \frac{\phi}{\mathcal{N}_A V_p} \text{ avec } V_p = \frac{\pi}{6}\langle d^3 \rangle = \frac{\pi}{6} d_\circ^3 e^{\frac{9\sigma^2}{2}} \tag{5.11}$$

L'absorption est due uniquement aux particules, la contribution des ions citrates est négligeable, les seuls pics les caractérisant étant d'intensité faible et pour des longueurs d'onde inférieures ou égales à 250 nm.

Le spectre montre une très forte absorption en deçà de 600 nm, il faudra donc utiliser comme rayonnement pompe une source qui émet dans cette gamme de longueurs d'onde. Pour le faisceau sonde, à l'opposé, un rayonnement de longueur d'onde au delà de 600 nm conviendra.

5.2.2 Dispositif interférentiel

Le réseau de température et de concentration peut être induit par une illumination inhomogène périodique de l'échantillon en créant une interférence lumineuse dont le rayonnement est absorbé. Cette méthode utilise un laser pompe pulsé Nd :YAG produisant des trains de pulses larges de 80 ps à une fréquence de répétition ajustable de l'ordre du kilohertz. Le pulse produit a une longueur d'onde infra-rouge (1064 nm – 9 W) qui est transformée dans le visible (532 nm) à l'aide d'un cristal doubleur. Les deux faisceaux sont ensuite séparés par un prisme, l'infra-rouge est éliminé tandis que le vert traverse puis est séparé en deux faisceaux qui vont interférer dans l'échantillon. L'angle d'incidence des deux faisceaux sur l'échantillon permet de faire varier l'interfrange, donc le vecteur d'onde, et une ligne à retard permet de superposer les deux pulses

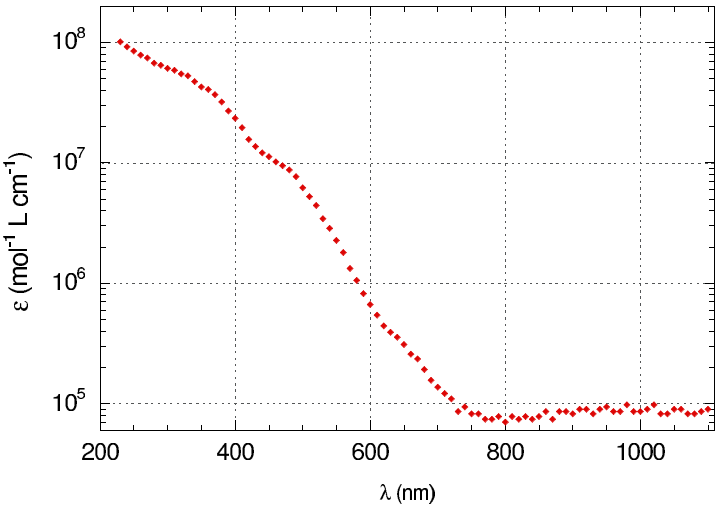

FIG. 5.3 – Spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon d'un échantillon de ferrofluide citraté.

après leur séparation. Après l'échantillon, les deux faisceaux verts sont absorbés par un filtre rouge. Le réseau transitoire est sondé par un laser He-Ne continu dont le premier ordre diffracté est analysé par un photomultiplicateur relié à un ordinateur. Le vecteur d'onde q est déterminé à l'aide de la position géométrique du premier ordre et de la longueur d'onde du laser He-Ne 633 nm [201, 232]. La gamme de vecteurs d'onde utilisés est de l'ordre de 10^{-4} – 4 10^{-4} nm^{-1}. La limitation haute est due à la difficulté de créer des inhomogénéités de concentration suffisamment fortes pour être détectées, les gradients de concentration correspondant étant trop grands. La limite basse est imposée par la taille des faisceaux qui fixe l'angle minimal d'intersection.

5.2.3 Dispositif par image d'une grille

Un autre montage moins délicat pour la mise en œuvre a également été utilisé. Il s'agit désormais de former directement l'image d'un réseau physique dans l'échantillon. Dans ce but, on projette grâce à une lampe à mercure haute pression (OSRAM 200 W) un transparent sur lequel des lignes, dont l'épaisseur et la séparation sont calibrées, ont été imprimées. Le réseau formé dans l'échantillon est ensuite analysé de la même façon que précédemment. Cette technique produit des interférences de vecteurs d'onde plus faibles que la précédente, induisant des temps de diffusion plus longs. En effet, avec ce dispositif on a accès à des vecteurs d'onde de l'ordre de 3 10^{-5} – 10^{-4}nm^{-1} ce qui complète la zone accessible à la technique interférentielle. Les deux techniques donnent des résultats concordants (*cf* FIG. 5.2).

Lors de l'étude préliminaire aux mesures utilisant cette dernière configuration, des dégradations des échantillons ont été constatées. L'exposition au faisceau lumineux se traduisait après quelques minutes par un marquage irréversible de l'échantillon présentant les motifs de franges projetés. Après avoir supposé que l'échauffement local était la cause de ce phénomène, des essais de filtres colorés ont plutôt confirmé l'hypothèse d'une réaction photochimique dans le

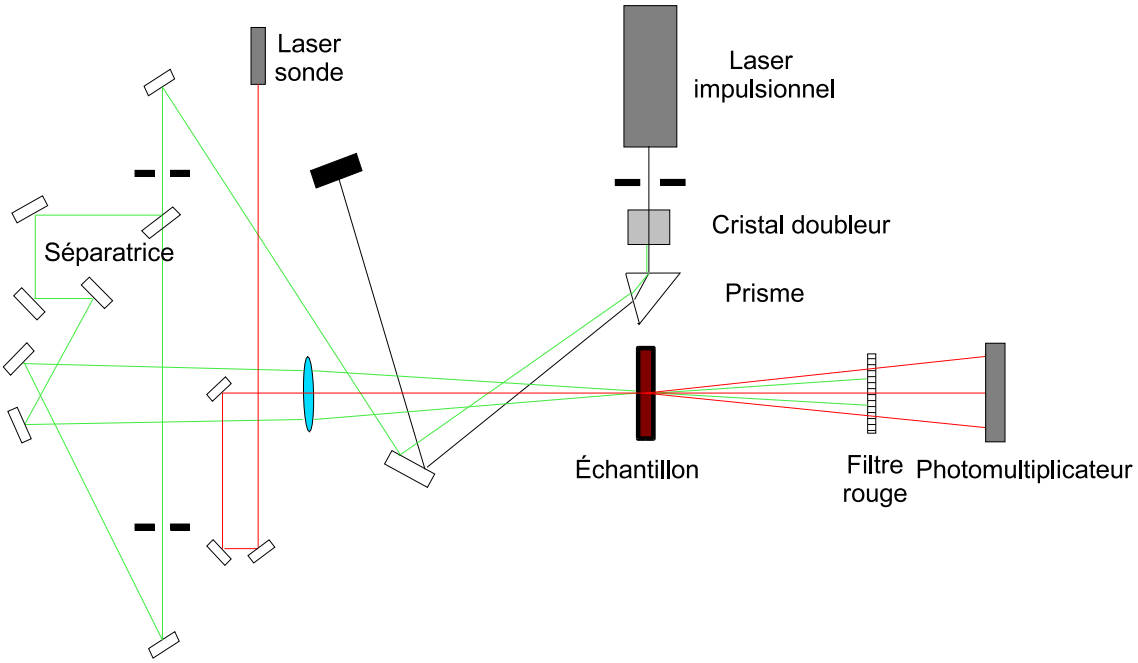

FIG. 5.4 – Montage expérimental de diffusion Rayleigh forcée : méthode interférentielle.

proche ultra-violet. Effectivement, si les faibles longueurs d'ondes du spectre sont éliminées en deçà de 475 nm au moyen d'un filtre coloré (Schott GG475), aucun effet n'est observé. Toutes les mesures de dynamique seront donc effectuées avec le filtre. Le système citrate-fer(III) est connu pour la réaction de photoréduction du fer(III) par les citrates même si les conditions exactes sont encore méconnues [138, 234, 235]. En outre, une étude a montré qu'un rayonnement de type solaire entraînait en présence de citrates une dissolution de particules colloïdales d'oxyde de fer hydraté [236].

Les spectres respectifs de la lampe de mercure à haute pression et du filtre sont présentés figure 5.6. L'application du filtre supprime les raies caractéristiques du mercure de basses longueurs d'onde, on s'attendrait donc à voir une diminution forte de l'intensité pompe. La perte d'intensité lumineuse est en effet d'environ 45 %, toutefois le fond continu dû à la forte pression du mercure est suffisant pour induire des inhomogénéités de concentration mesurables.

Les résultats obtenus avec la diffusion Rayleigh forcée concernant la diffusion collective de translation sont présentés au chapitre 8 traitant de la dynamique translationnelle des ferrofluides.

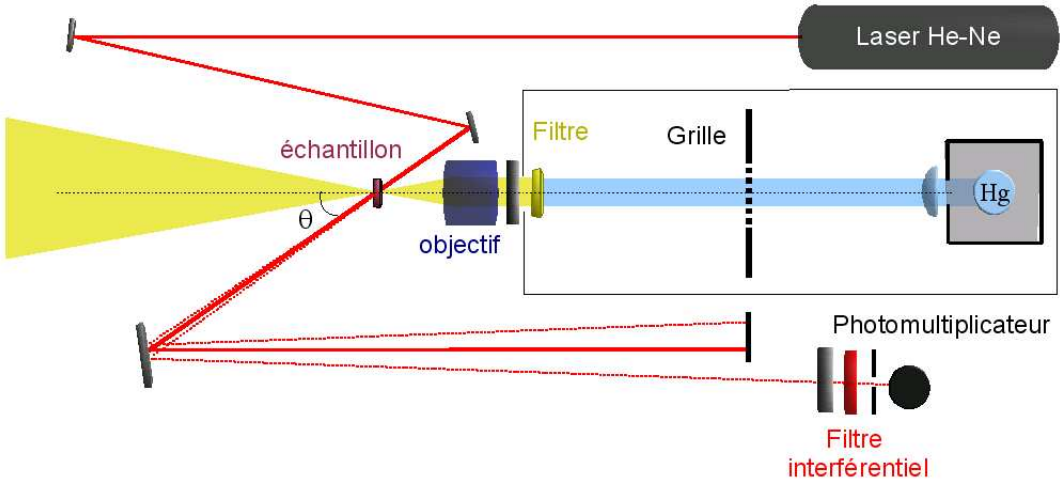

FIG. 5.5 – Montage expérimental de diffusion Rayleigh forcée : technique de projection de l'image d'une grille.

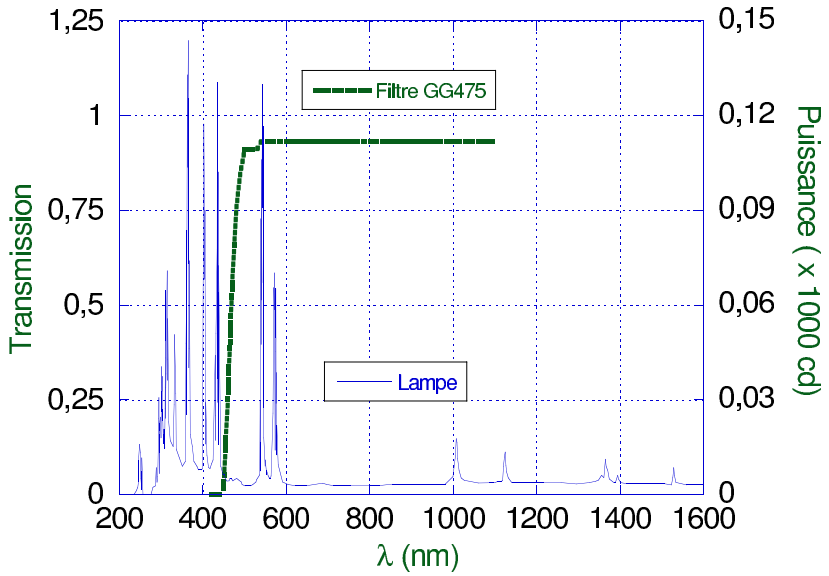

FIG. 5.6 – Spectre de la lampe de mercure à haute pression et du filtre GG475.

Chapitre 6

Biréfringence magnéto-optique

Sommaire

6.1 Principe 86

6.2 Mesure – Dispositif expérimental 87

6.2.1 Dispositif expérimental 87

6.2.2 Mesure de la relaxation de biréfringence 88

6.3 Simulation numérique et biréfringence 88

Le phénomène de biréfringence magnéto-optique fut mis en évidence par Q. MAJORANA [237] en 1902 :

> Voulant rechercher dans un champ magnétique un phénomène analogue à celui de KERR en électrostatique, j'ai entrepris des expériences en faisant agir un champ magnétique sur des solutions particulières de substances magnétiques ; je signalerai d'abord la *biréfringence magnétique* dans les solutions de chlorure ferreux et de fer dialysé.

L'application d'un champ magnétique conduit donc à l'apparition d'une biréfringence macroscopique, c'est-à-dire une différence d'indice optique entre les directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique appliqué. L'étude du phénomène fut ensuite complétée par A. COTTON et H. MOUTON [238, 239] qui prouvèrent l'origine particulaire de l'effet observé, montrèrent que la coagulation de la suspension colloïdale conduisait à la présence d'une biréfringence rémanente, que l'effet observé croissait avec la taille des particules avant de s'intéresser à la biréfringence de solutions moléculaires [240]. La technique a également été appliquée peu après à des suspensions de particules anisotropes de pentoxyde de vanadium V_2O_5 [241].

Aujourd'hui cette technique est utilisée dans le domaine biomédical [242, 243, 244] pour évaluer en particulier les liaisons de type antigène-anticorps.
Les mesures de biréfringence magnéto-optique se sont déroulées en collaboration avec R. PERZYNSKI et V. DUPUIS.

6.1 Principe

Les particules de ferrite possèdent une anisotropie optique uniaxe, c'est-à-dire que l'indice optique dépend des axes cristallins de la particule. Sous l'application d'un champ magnétique extérieur, les moments dipolaires s'orientent selon l'axe de ce dernier. Le moment dipolaire possède vis-à-vis du cristal des orientations préférentielles appelées axes de facile aimantation. Le dipôle est relié à ces axes via l'énergie d'anisotropie E_a. Cette énergie traduit la facilité du dipôle à s'écarter des axes préférentiels.

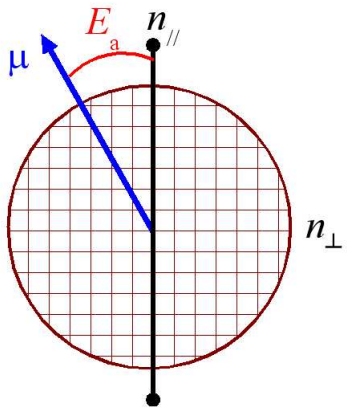

FIG. 6.1 – Anisotropie optique de la particule et lien avec le dipôle magnétique.

Ce couplage, s'il est suffisamment fort ($E_a > k_B T$), entraîne les axes cristallins de la particule dans l'axe d'un champ extérieur, à la suite du dipôle. Son intensité dépend de la nature du cristal et a priori est proportionelle au volume. En réalité, pour la maghémite l'origine de ce couplage serait la surface de la particule [245, 246, 247, 248]. On sépare deux cas de figure limites : *dipôle mou* et *dipôle rigide*. Dans le premier cas, l'énergie d'anisotropie est plus faible ou de l'ordre de l'agitation thermique, l'orientation magnétique peut alors être dans certains cas décorrélée de l'orientation cristalline. Dans le second cas, l'énergie d'anisotropie est plus grande et on peut admettre que le dipôle est rigidement fixé aux axes cristallins de la particule. Dans le cas de la maghémite, pour une particule d'un diamètre de 10 nm, le couplage est de l'ordre de $2\,k_B T$. Dans tous les cas, en absence de contrainte mécanique, le dipôle relaxe très rapidement (de l'ordre de la nanoseconde) vers les axes cristallins de la particule par le phénomène de NÉEL [249].

Lors de l'application d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques portés par les particules ont tendance à s'orienter dans la direction du champ, suivant un comportement du type paramagnétisme de LANGEVIN entraînant l'orientation des axes cristallins. La biréfringence qui correspond à l'orientation du tenseur de polarisabilité connaît une évolution parallèle décrite par la seconde loi de LANGEVIN [111] :

$$\Delta n = \Delta n_\circ \phi \mathcal{L}_2\left(\frac{\mu_\circ \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}}{k_B T}\right) \text{ avec } \mathcal{L}_2(\xi) = 1 - \frac{3}{\xi\tanh(\xi)} + \frac{3}{\xi^2} \tag{6.1}$$

La valeur à saturation Δn_{sat}, qui correspond en pratique à un champ appliqué de 1 T, est proportionnelle à la fraction volumique : $\Delta n_{sat} = \Delta n_\circ \phi$. Dans le cas de suspensions concentrées, les interactions magnétiques entre particules modifient la forme de la courbe, comme pour une courbe d'aimantation. En outre, il se peut que des particules soient bloquées par leur environnement comme par exemple dans des gels ou des verres[1]. Alors la valeur à saturation est inférieure à $\Delta n_\circ$ et un phénomène d'hystéréris peut apparaître entre les courbes correspondant à la montée et la descente du champ imposé.
Enfin, l'étude de la relaxation de la biréfringence une fois le champ extérieur éteint renseigne sur la dynamique de rotation des nanoparticules.

6.2 Mesure – Dispositif expérimental

6.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de mesure est constitué d'un laser He-Ne ($\lambda = 633$ nm) dont le rayonnement est polarisé linéairement. L'échantillon est placé au milieu de deux bobines de Helmholtz. Deux configurations sont alors possibles. Dans le premier cas, de petits bobinages permettent d'atteindre des champs de l'ordre de 0,01 T au maximum mais qu'il est possible de couper rapidement pour observer la relaxation de la biréfringence à l'échelle de la microseconde. Dans l'autre configuration, des champs jusqu'à 1 T peuvent être imposés mais la relaxation n'est pas observable pour les temps de l'ordre de la microseconde.

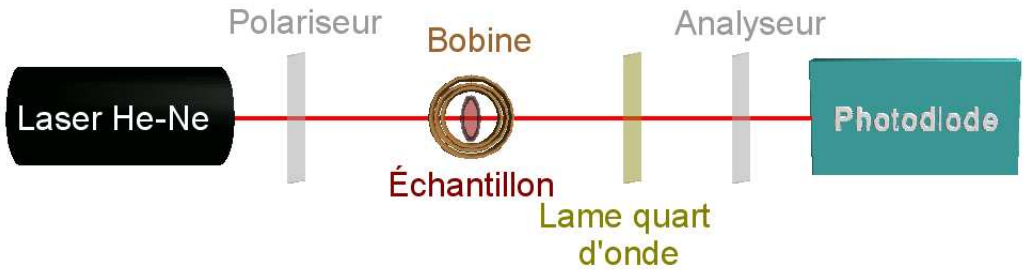

FIG. 6.2 – Montage expérimental pour la mesure de la biréfringence magnéto-optique.

À l'aide d'un système optique composé d'un analyseur et d'une lame quart d'onde, on a accès à $\Delta n(t)$ via l'intensité lumineuse. En effet, l'intensité relative à la sortie de l'analyseur est donnée par [18, 245] :

$$I(t) = I_\circ \sin\left(\frac{2\pi e}{\lambda}\Delta n(t)\right) \tag{6.2}$$

[1] Leur dynamique de rotation est très lente au regard de la durée de l'expérience.

où e est l'épaisseur de la cuve, λ la longueur d'onde du laser. Si le champ imposé est assez faible (de l'ordre de 10^{-2} T) et la cuve suffisamment fine (10 à 100 µm), la biréfringence $\Delta n(t)$ devient proportionnelle à l'intensité relative.

6.2.2 Mesure de la relaxation de biréfringence

La mesure de la relaxation de la biréfringence consiste à induire une biréfringence transitoire du ferrofluide par une impulsion rectangulaire de champ magnétique extérieur $\boldsymbol{H}_\circ$ puis à étudier la relaxation du signal.

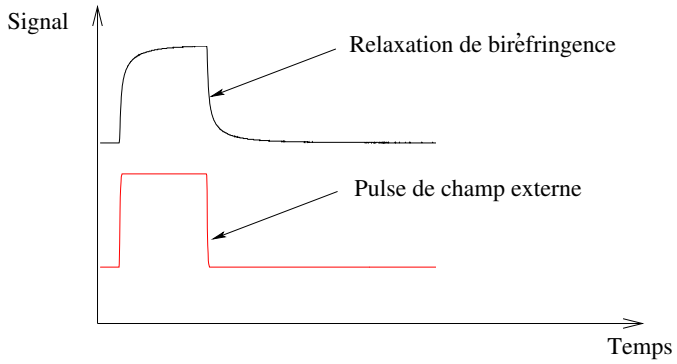

FIG. 6.3 – Courbe de relaxation de biréfringence.

Le ferrofluide présente lors du pulse de champ une biréfringence $\Delta n(H_\circ, t = 0)$. Ensuite, lorsque que le champ magnétique est supprimé, les particules relaxent par rotation brownienne. Dans le cas idéal où la suspension est diluée et où il n'existe pas d'interaction entre particules, la biréfringence du milieu suit la loi de PERRIN [250, 251] :

$$\Delta n(H_\circ, t) = \Delta n(H_\circ, 0)\, \mathrm{e}^{-6D^{\mathrm{r}}t} \tag{6.3}$$

où $\Delta n(H_\circ, 0)$ est la valeur du plateau de biréfringence transitoire décrite plus haut, dépendant du champ extérieur mais également du diamètre et de l'aimantation des particules, D^{r} étant le coefficient de diffusion rotationnelle des particules. La relaxation de biréfringence est donc à même de quantifier la dynamique de rotation des nanoparticules magnétiques.

6.3 Simulation numérique et biréfringence

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux, nous avons décidé d'utiliser le programme de dynamique brownienne pour calculer la biréfringence. Après la description de la méthode de calcul, nous présenterons ici quelques résultats préliminaires.

Principe du calcul

Dans le but de comparer les résultats expérimentaux avec la modélisation numérique proposée, nous avons intégré le calcul de la biréfringence réduite dans l'algorithme de dynamique brownienne parallèlement à celui de l'aimantation. Dans le cas où le champ imposé est parallèle à l'axe z et l'axe de propagation de la lumière est y, la biréfringence mesurée peut être définie de la façon suivante :

$$\Delta n = \sqrt{\varepsilon_{zz}} - \sqrt{\varepsilon_{xx}} \tag{6.4}$$

Comme la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est grande devant la taille des particules, on peut écrire [245, 111] :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_s \left(\delta_{ij} + \chi\phi\alpha_{ij}\right) \text{ avec } \alpha_{ij} = \frac{3}{2}\left(\left\langle u_i u_j \right\rangle - \frac{1}{3}\delta_{ij}\right) \tag{6.5}$$

où ε_s est la permittivité diélectrique du solvant et χ un paramètre dépendant du couple solvant-soluté. Si $\chi\phi \ll 1$, l'expression de la biréfringence devient :

$$\Delta n = \sqrt{\varepsilon_s}\frac{\chi\phi}{2}\left(\alpha_{zz} - \alpha_{xx}\right) \text{ soit } \Delta n = \sqrt{\varepsilon_s}\frac{3\chi\phi}{4}\left(\left\langle u_z^2 \right\rangle - \left\langle u_x^2 \right\rangle\right) \tag{6.6}$$

L'orientation $\boldsymbol{u}$ étant normée, on arrive finalement à l'expression

$$\Delta n = \sqrt{\varepsilon_s}\frac{3\chi\phi}{8}\left(3\left\langle u_z^2 \right\rangle - 1\right) \tag{6.7}$$

Ainsi il n'y a plus qu'à connaître la moyenne $\left\langle u_z^2 \right\rangle$ pour calculer la biréfringence. Cette moyenne est aisée à calculer car une des variables de l'algorithme est précisément $\boldsymbol{u}$. À la saturation, $\left\langle u_z^2 \right\rangle$ est égal à 1 et on trouve alors $\Delta n_{\text{sat}} = \sqrt{\varepsilon_s}\frac{3\chi\phi}{4}$ soit $\Delta n_\circ = \sqrt{\varepsilon_s}\frac{3\chi}{4}$. Les mesures de biréfringence statique montrent que $\Delta n_\circ$ est de l'ordre de 10^{-1} donc d'après les relations ci-dessus χ est du même ordre, ε_s étant la permittivité relative du solvant pour les fréquences optiques (de l'ordre de 2 pour l'eau). Par conséquent, l'approximation $\chi\phi \ll 1$ est cohérente et pourra être utilisée dans une large gamme de fractions volumiques.

En outre, on utilisera désormais la biréfringence réduite, à savoir

$$\Delta n^* = \frac{\Delta n}{\Delta n_{\text{sat}}} = \frac{3\left\langle u_z^2 \right\rangle - 1}{2} = P_2(u_z) \tag{6.8}$$

où $P_2(x)$ est le deuxième polynôme de Legendre. À l'équilibre, on pourra donc chercher à connaître la dynamique de la biréfringence grâce à la fonction de corrélation $C_2(t) = \langle P_2\left(\boldsymbol{u}(0)\cdot\boldsymbol{u}(t)\right)\rangle$ (*cf* chap. 3).

Validation du calcul

Afin de valider ce calcul, nous avons calculé le comportement asymptotique de la biréfringence dans le cas dilué. Dans ce but, nous avons simulé le comportement d'une suspension en présence d'un champ extérieur variable et calculé l'aimantation et la biréfringence

réduites pour les configurations correspondantes. L'échantillon considéré a une fraction volumique de $\phi = 0{,}05$ et un diamètre de 7 nm. Du fait du faible moment magnétique correspondant ($6\ 10^{-20}\mathrm{A}\cdot\mathrm{m}^2$) et de la concentration modérée, les interactions dipolaires entre particules sont faibles, en effet on trouve $\gamma/\phi = 6{,}3$ soit $\mu^{*2} = 0{,}26$.

Le résultat obtenu par l'algorithme de dynamique brownienne mis au point est représenté sur la figure 6.4.

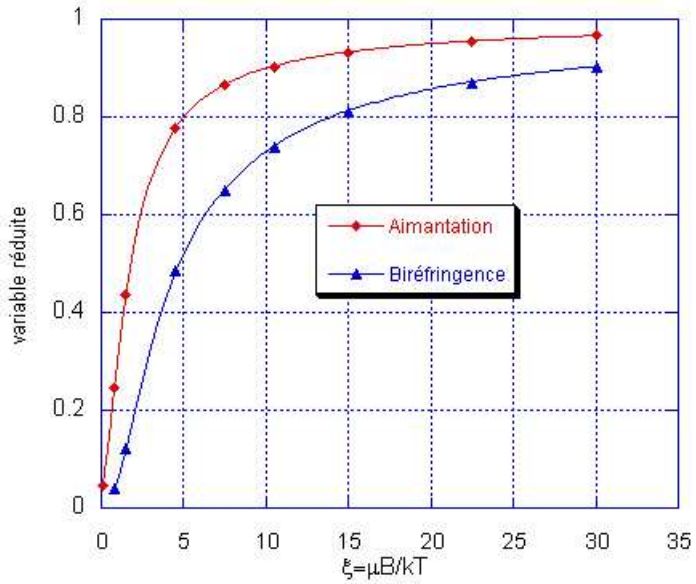

FIG. 6.4 – Courbes d'aimantation M^* et de biréfringence Δn^* normalisées par la valeur à saturation en fonction de ξ. Pour se repérer, 1 tesla correspond à $\xi = \frac{\mu_o \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}}{k_B T} = 15$. Les lignes continues représentent respectivement les deux fonctions de LANGEVIN.

À la fois l'aimantation et la biréfringence réduites calculées par l'algorithme sont conformes aux deux lois de LANGEVIN pour des champs extérieurs allant jusqu'à 2 T ($\xi = 30$). La méthode d'évaluation de la biréfringence et de l'aimantation est donc validée.

Pour mieux comprendre la dynamique rotationnelle, nous avons également effectué des calculs de dynamique brownienne hors d'équilibre simulant la relaxation de la biréfringence et de l'aimantation après un pulse de champ appliqué. Dans toutes ces simulations, nous avons fait l'hypothèse que le dipôle magnétique est solidaire des axes cristallins de la particule (*dipôle rigide*). Des courbes de relaxations caractéristiques sont présentées sur la figure 6.5. Les détails de cette étude sont présentés au chapitre 9 traitant de la dynamique rotationnelle.

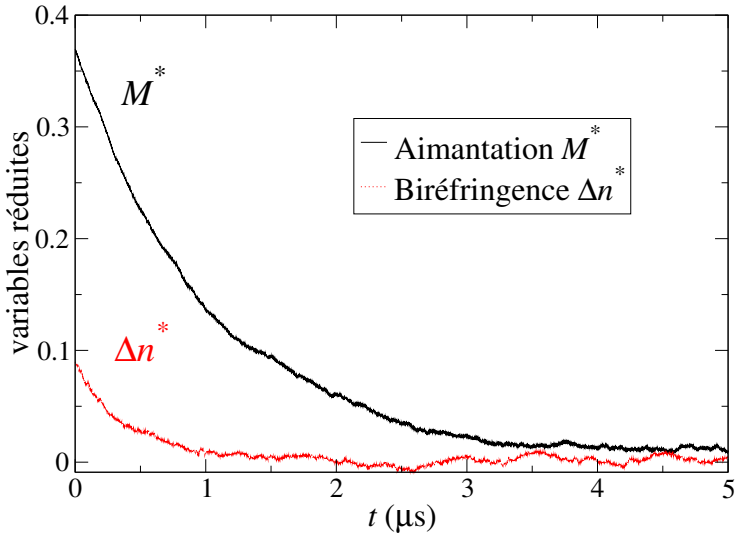

FIG. 6.5 – Courbes de relaxation d'aimantation M^* et de biréfringence Δn^* en fonction du temps (ϕ = 0,11, $H_\circ$ = 7,9 kA/m).

Chapitre 7

Structure des suspensions

Sommaire

7.1 Structure en l'absence de champ extérieur 93
7.1.1 Effet de la fraction volumique 94
7.1.2 Effet de la concentration en citrate de sodium 95
7.1.3 Détermination des seconds coefficients du viriel 97
7.1.4 Détermination des paramètres du potentiel effectif 97
7.1.5 Structure déterminée par dynamique brownienne 98
7.2 Effet d'un champ magnétique extérieur sur la structure 99
7.2.1 Propriétés magnétiques macroscopiques sous champ – champ autocohérent 99
7.2.2 Diffusion de neutrons aux petits angles 102
7.2.3 Anisotropie de structure calculée par dynamique brownienne 106

La structure locale des suspensions a été étudiée à l'aide de la diffusion de neutrons aux petits angles (*cf* chap. 4) et en utilisant la simulation de dynamique brownienne (*cf* chap. 3). La modification de l'organisation des suspensions par l'augmentation de la concentration en particules et par l'amplitude des répulsions isotropes a été éxaminée. La perturbation due à l'application d'un champ magnétique extérieur a été mesurée et simulée.

7.1 Structure en l'absence de champ extérieur

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées à l'Institut Laue Langevin (Grenoble) sur le spectromètre D22. Deux positions de détecteur ($L = 2$ m et $L = 8$ m) et une longueur d'onde ($\lambda = 7$ Å) ont été utilisées ce qui correspond aux vecteurs de diffusion $5\ 10^{-2} - 1\ \text{nm}^{-1}$. L'intensité était enregistrée par un détecteur bidimensionnel. En l'absence de champ imposé, la figure de diffusion est isotrope (*cf* Fig. 7.1), l'intensité est donc moyennée sur les angles pour se ramener à la section efficace par unité de volume isotrope $I(q)$. Le facteur de structure $S(q)$ est ensuite calculé selon la procédure détaillée dans les équations 4.18 et 4.19.

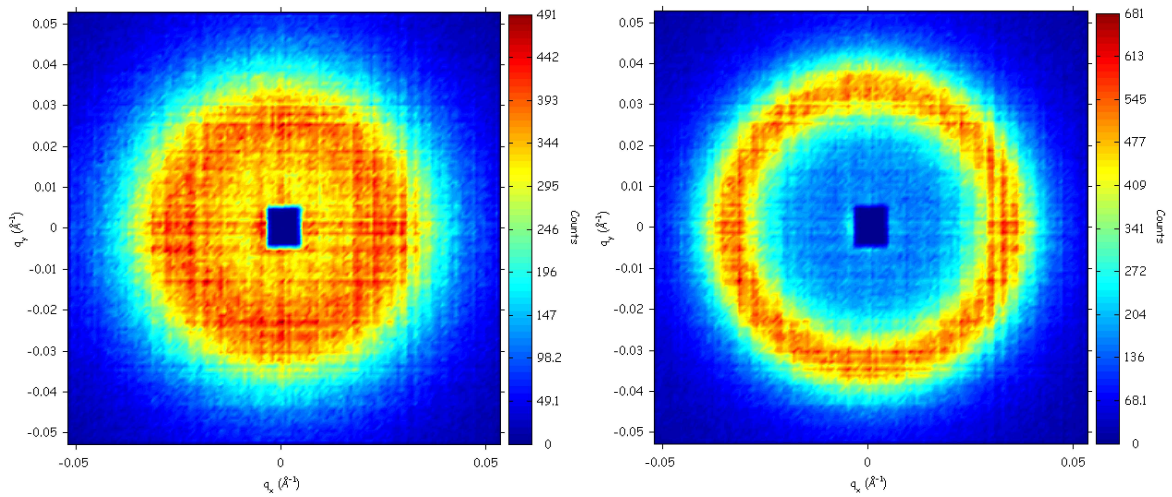

FIG. 7.1 – Spectres bruts recueillis sur le détecteur bidimensionnel : *Gauche* ϕ = 0,097 [cit]=0,03mol $\cdot$ L^{-1} ; *Droite* ϕ = 0,128 [cit]=0,003mol $\cdot$ L^{-1} . L'échelle est en nombre de neutrons détectés. Les figures ont été créées à l'aide du programme GRASP de C. DEWHURST.

Trois séries d'échantillons[1] (B) à concentrations en citrate de sodium constantes ont été étudiées par diffusion de neutron aux petits angles. Les influences respectives de la fraction volumique d'une part et de la concentration en citrate de sodium d'autre part ont été analysées.

7.1.1 Effet de la fraction volumique

À concentration en citrate de sodium constante, l'évolution du facteur de structure est représentée FIG. 7.2.

L'augmentation de la fraction volumique entraîne une organisation de la structure de la suspension comme en témoigne l'accroissement de l'intensité $S^\circ_{\max}$ du pic de corrélation. Ensuite, cette modification de l'amplitude s'accompagne d'un décalage du vecteur d'onde $q_{\max}$ du maximum vers les plus grandes valeurs. Comme $q_{\max}$ indique la séparation moyenne entre particules $\bar{r} = 2\pi/q_{\max}$, l'augmentation de la fraction volumique se traduit logiquement par un rapprochement des particules. Cependant, il faut noter que, pour les échantillons macroscopiquement solides comme le plus concentré des échantillons de la figure 7.2, le facteur de structure présente une allure de liquide. La structure des solides obtenus est donc amorphe, il s'agit de verres colloïdaux. Il ne se forme donc pas de cristal colloïdal pour ces échantillons. La raison principale semble être la polydispersité des suspensions. En effet, plusieurs théories [252, 253, 254] ont montré qu'au delà d'une polydispersité de l'ordre de 12 % la transition entre la phase fluide et le cristal colloïdal disparaissait. Les polydispersités des suspensions utilisées sont de l'ordre de 20 % au minimum. Ce résultat est donc cohérent avec les calculs théoriques.
En outre, pour les phases solides, bien que $q_{\max}$ soit plus élevé que pour les phases fluides,

[1] Il s'agit des séries dont les courbes $\Pi - \phi$ sont représentées FIG. 2.5.

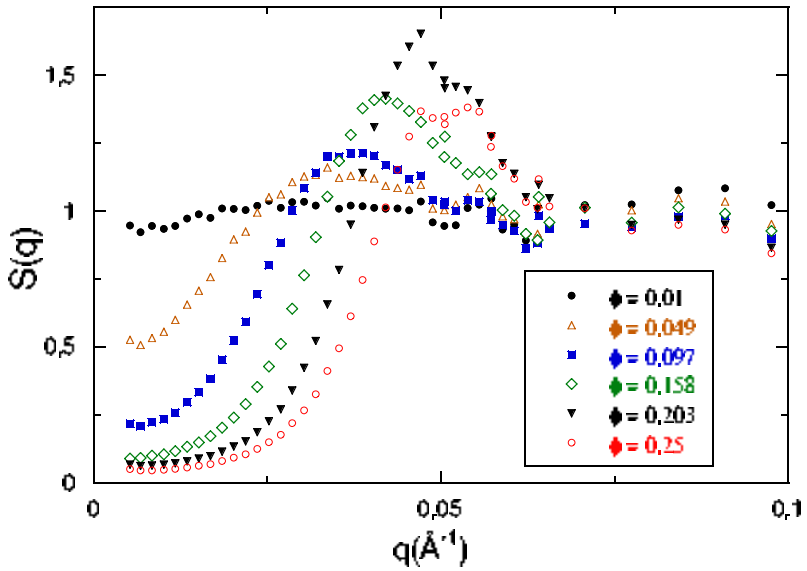

FIG. 7.2 – Facteurs de structure pour la série d'échantillons à fractions volumiques variables et [cit]=0,03 mol · L^{-1}. La transition entre les phases fluide et solide a lieu entre $\phi = 0{,}20$ et $\phi = 0{,}25$.

l'amplitude du pic de corrélation est systématiquement et contre-intuitivement plus faible. Les phases solides obtenues sont moins bien organisées que les liquides. La solidification, en figeant les positions, empêche les fluctuations de concentration, ce qui pourrait expliquer cette observation.
La limite à $q \to 0$, proportionnelle à la compressibilité, montre une décroissance logique avec l'augmentation de la fraction volumique.

7.1.2 Effet de la concentration en citrate de sodium

L'augmentation de la concentration en citrate de sodium, du fait de l'atténuation des répulsions électrostatiques, conduit aux résultats suivants résumés sur la FIG. 7.3 : la structure de la suspension est moins bien définie et la suspension est plus compressible.

On note également le décalage du pic de corrélation vers les plus grandes distances ($q_{\max}$ petit) plus la quantité de citrate diminue, les répulsions augmentant. La concentration en citrate de sodium permet donc de modérer les interactions entre particules. Cet effet avait déjà été observé dans la limite thermodynamique avec l'influence de la salinité sur la pression osmotique Π (*cf* FIG. 2.5)

Dans le cas d'une dispersion où les répulsions interparticulaires sont suffisamment fortes les particules restent éloignées les unes des autres à la distance la plus probable en cherchant à occuper le maximum d'espace. La distance moyenne entre particule $\bar{r}$ peut alors s'écrire simplement

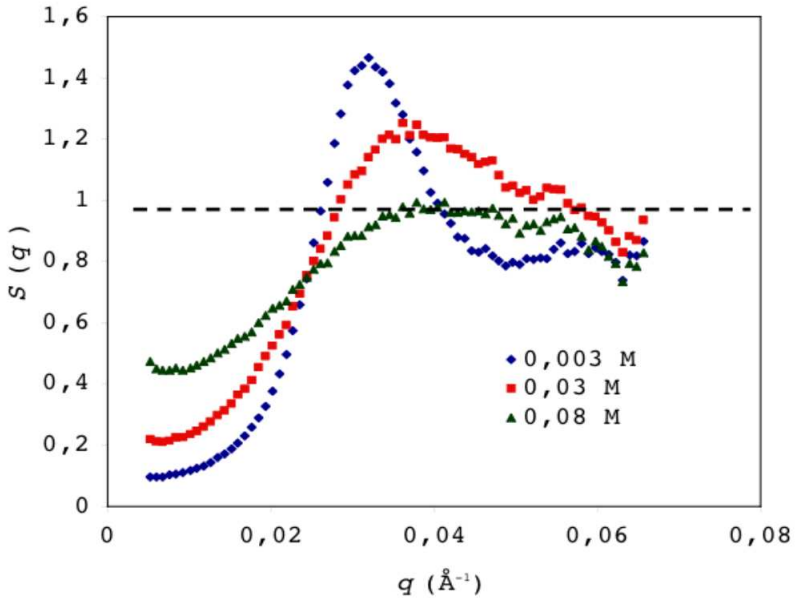

FIG. 7.3 – Effet de la concentration en citrate de sodium sur les facteurs de structure. La fraction volumique des trois suspensions considérées est voisine de $\phi = 0{,}10$.

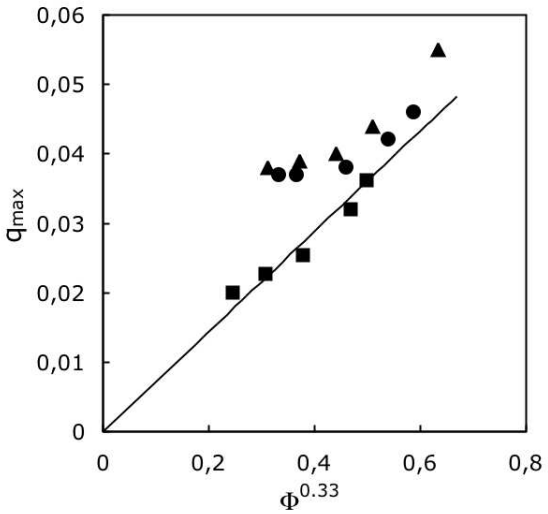

FIG. 7.4 – Position du pic de corrélation du facteur de structure en fonction de $\sqrt[3]{\phi}$. Les carrés correspondent à [cit]=0,003 mol/L, les cercles pleins à [cit]=0,03 mol/L et les triangles à [cit]=0,08 mol/L.

en fonction du diamètre des particules d et de la fraction volumique ϕ [161] :

$$\bar{r} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\,\phi}}\,d \tag{7.1}$$

Le graphe 7.4 représente $q_{\max} \simeq 2\pi/\bar{r}$ en fonction de $\sqrt[3]{\phi}$. L'accord est appréciable pour la série de suspensions à faible concentration en citrate où les répulsions sont intenses. En revanche, pour les séries moins répulsives, les particules ont plus de liberté et cette relation n'est pas strictement observée. La limite maximale étant le contact entre les particules où on observe $q_{\max} = 2\pi/d$, ce régime est observé pour les suspensions attractives et est indépendant de ϕ [161].

7.1.3 Détermination des seconds coefficients du viriel

Le coefficient κ_T, caractéristique des interactions entre particules, a été déterminé selon la méthode décrite au paragraphe 4.3.4 :

$$\lim_{q\to 0} \frac{\phi}{I} \sim \frac{1}{V_{\mathrm{p}}(\Delta\rho)^2}(1 + \kappa_T \phi) \tag{7.2}$$

Les coefficients du viriel déterminés pour les trois séries de concentrations en citrate différentes sont regroupés dans le tableau suivant :

[cit] ($\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$)	κ_T
0,003	96 ± 10
0,03	30 ± 3
0,08	16 ± 2
Sphères dures	8

TAB. 7.1 – Coefficients du viriel déduits des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. La valeur obtenue pour des sphères dures est donnée comme référence.

7.1.4 Détermination des paramètres du potentiel effectif

La détermination des paramètres du potentiel effectif entre nanoparticules a été effectuée de la façon suivante pour l'échantillon B. Connaissant les facteurs de structures expérimentaux et en utilisant les équations intégrales pour calculer les facteurs de structure théoriques, il est ainsi possible d'ajuster les paramètres du potentiel. Nous avons utilisé l'approximation de Percus-Yevick, la portée du potentiel utilisée étant plutôt courte. Les facteurs de structure ont été calculés à l'aide du programme développé par L. BELLONI [255, 256]. Ci-après la figure 7.5 représente le facteur de structure expérimental et le résultat du calcul par les équations intégrales. Cette démarche n'a pas pour objectif de reproduire précisément le résultat expérimental du fait des nombreuses approximations utilisées mais d'obtenir les ordres de grandeurs des paramètres à employer pour reproduire les caractéristiques principales du système. En particulier, les interactions dipolaires et les effets de polydispersité sont négligés dans ce calcul. Les interactions dipolaires sont en fait relativement faibles par rapport aux répulsions électrostatiques dans la

zone du diagramme de phase examinée ici. En effet, nous avons choisi de reproduire la zone la plus répulsive du diagramme de phase, zone où les facteurs de structures expérimentaux laissent apparaître une organisation de la suspension pour des fractions volumiques modérées. Une vérification a posteriori montre que le facteur de structure obtenu par la simulation de dynamique brownienne incluant les interactions dipolaires se superpose au facteur de structure obtenu par les équations intégrales sans interactions dipolaires, ce qui confirme la faible influence de celles-ci.

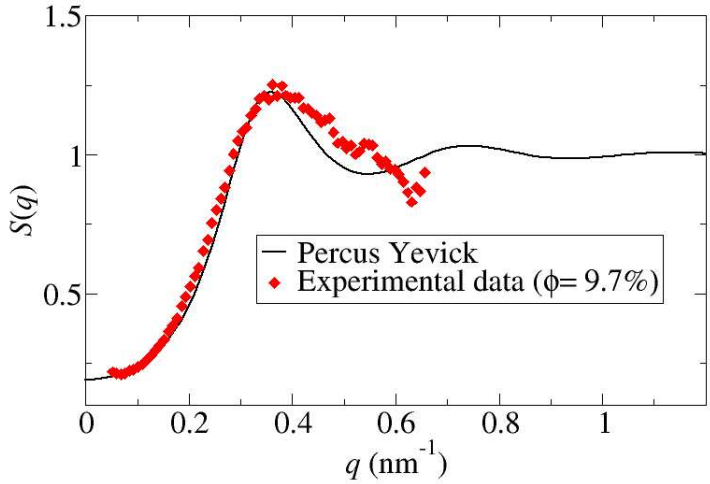

FIG. 7.5 – Facteur de structure expérimental ($\phi = 0,097$ [cit]=$0,03$ mol $\cdot$ L^{-1}) et ajustement obtenu par les équations intégrales dans l'approximation de Percus -Yevick avec les paramètres du TAB. 3.1.

Dans toutes les simulations suivantes, dans un souci de cohérence, notamment pour éviter de multiplier les grandeurs variables, les paramètres du potentiel sont restés inchangés. A priori, dans la description du type potentiel effectif, l'influence de la fraction volumique des particules colloïdales doit être prise en compte et modifie à la fois la portée et l'intensité du potentiel. Les déviations observées dans le cas présent ont toujours été faibles, le même potentiel décrivant correctement les caractéristiques principales des suspensions.

7.1.5 Structure déterminée par dynamique brownienne

La dynamique brownienne permet, en enregistrant les positions des particules, d'obtenir les fonctions de corrélations de paires. Les fonctions de corrélations de paires obtenues sont présentées sur le graphe 7.6 suivant.

Cependant pour comparer avec les résultats de diffusion de neutrons, l'idéal est de connaître le facteur de structure. Le facteur de structure est d'après le chap. 1 relié à la fonction de corré-

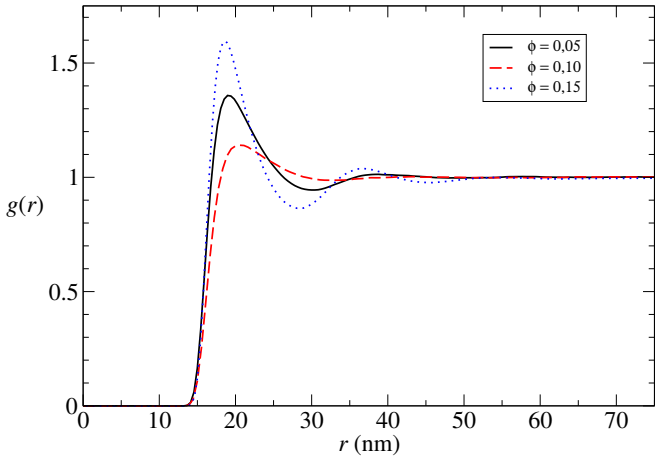

FIG. 7.6 – Fonctions de corrélation de paires calculées pour les fractions volumiques $\phi = 0{,}05, 0{,}10, 0{,}15$.

lation de paires :

$$S(\boldsymbol{q}) = 1 + n \int_0^\infty [g(r) - 1]\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{7.3}$$

Néanmoins, une transformée intégrale brute conduit (du fait du bruit numérique restant, même à grande distance, et des effets de bords) à l'apparition de signaux parasites dans le résultat de tranformée intégrale. Pour éviter ce phénomène, la partie à grande distance des fonctions de distributions radiales est remplacée par des fonctions sinusoïdales amorties comme suggéré dans les références [257, 258]. Les paramètres de ces fonctions sont calculés par un ajustement numérique utilisant la procédure des moindres carrés de LEVENBERG-MARQUARDT [259, 175] pour les valeurs de la fonction de distribution au delà d'un rayon de coupure ($r \simeq 30 - 40$ nm). La figure 7.7 suivante montre que la procédure précédente n'altère pas la position et l'amplitude du pic de structure en gommant les artéfacts obtenus aux faibles vecteurs d'onde. Le graphe ci-dessous montre les facteurs de structures calculés par dynamique brownienne. Ils présentent les mêmes caractéristiques principales que les facteurs de structure expérimentaux décrits plus haut au paragraphe 7.1.1.

7.2 Effet d'un champ magnétique extérieur sur la structure

7.2.1 Propriétés magnétiques macroscopiques sous champ – champ auto-cohérent

Sous l'influence d'un champ extérieur, comme les dipôles tendent à s'aligner dans la direction de ce dernier, les interactions dipolaires ne sont plus négligeables et doivent être prises en considération. On observe alors un écart aux lois de LANGEVIN. Une approximation de type

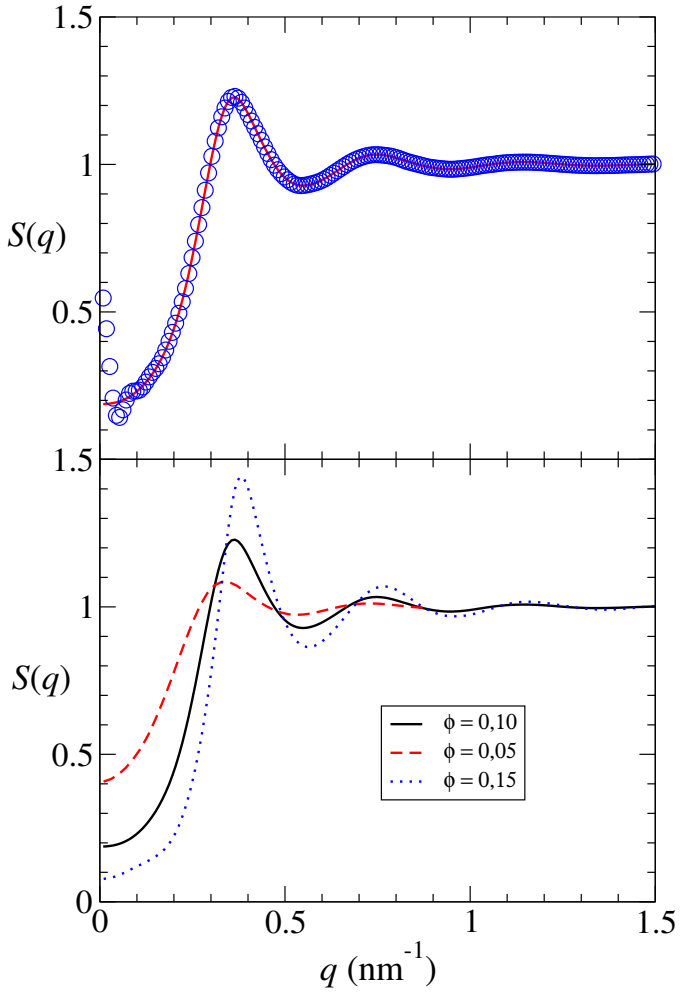

FIG. 7.7 – Facteurs de structures obtenus par transfomation de Fourier des fonctions de distribution radiale résultant de la dynamique brownienne. *haut* Cercles : transformation brute ; ligne continue : transformation après lissage des grandes distances. *bas* Facteurs de structure obtenus par cette méthode pour les fractions volumiques $\phi = 0,05; 0,10; 0,15$.

champ moyen, considérant la contribution des dipôles au champ magnétique total a été développée [111, 260, 261] et employée avec succès pour interpréter des résultats expérimentaux [55, 122]. Cette description repose sur l'équation implicite suivante :

$$\xi_{\text{eff}} = \xi + \lambda\gamma\mathcal{L}_1(\xi_{\text{eff}}) \tag{7.4}$$

où ξ est le rapport de l'énergie magnétique à l'agitation thermique, γ le paramètre de couplage dipolaire déjà évoqué et λ la constante de couplage du champ effectif. Le comportement idéal de LANGEVIN est recouvré pour la valeur $\lambda = 0$ où la contribution des dipôles au champ magnétique

totale est négligée. Une estimation classique [132] de cette constante est la valeur de Lorentz $\lambda = 0,33$. Cependant les expériences récentes menées sur des ferrofluides [122, 55] ont convergé vers une valeur différente pour la constante de couplage : $\lambda = 0,22$.

En ce qui concerne la simulation numérique par dynamique brownienne, nous avons montré que les comportements idéaux de l'aimantation et de la biréfringence sont reproduits correctement dans le cas sans interactions dipolaires (*cf* FIG. 6.4). Que se passe-t-il dans le cas de système où les interactions dipolaires ne sont plus négligeables ?
Pour étudier ce cas de figure, nous avons considéré l'échantillon B, plus magnétique ($\gamma/\phi = 34$) à une concentration plus grande ($\phi = 0,10$). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 7.8 ci-après.

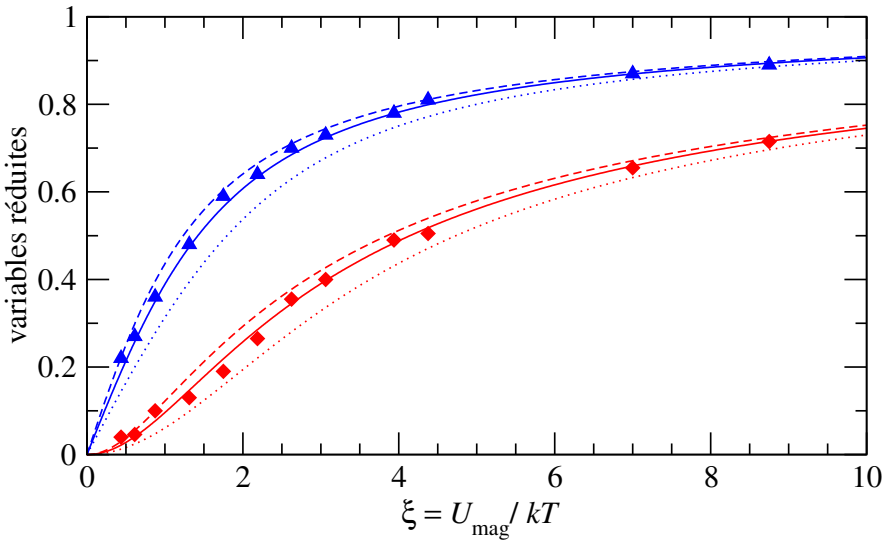

FIG. 7.8 – Aimantation et biréfringence en présence d'interactions dipolaires ($\phi = 0,10$). Les triangles représentent l'aimantation calculée par dynamique brownienne, les losanges la biréfringence. Les pointillés sont les courbes de LANGEVIN idéales où les interactions sont négligées ($\lambda = 0$), les tirets représentent le cas classique $\lambda = 0{,}33$ et les lignes continues $\lambda = 0{,}22$.

Le graphe 7.8 montre que dans ce cas les lois idéales négligeant les interactions ne sont plus satisfaisantes pour décrire l'aimantation et la biréfringence. Cette observation a déjà été effectuée par simulation pour un potentiel plus attractif [92, 93, 95]. Dans le cas présent, le modèle du champ autocohérent montre un accord plus qu'acceptable pour la valeur de couplage $\lambda = 0{,}22$ mais peu convaincant pour $\lambda = 0{,}33$ comme c'est le cas pour les expériences. Les faibles écarts observés pour la biréfringence peuvent être attribués à l'erreur numérique sur le calcul de cette grandeur. On verra ultérieurement au chapitre 9 une autre illustration plus dé-

monstrative de l'accord des résultats de simulation avec la valeur $\lambda = 0{,}22$. Expérimentallement cette valeur est également confirmé par des mesures de susceptibilité en fonction de la fraction volumique [198].

7.2.2 Diffusion de neutrons aux petits angles

Lorsqu'un champ extérieur est appliqué, la figure de diffusion se déforme et devient anisotrope comme le montre la figure 7.9. De nombreuses figures de diffusion présentant une anisotropie à diverses échelles peuvent être observées.

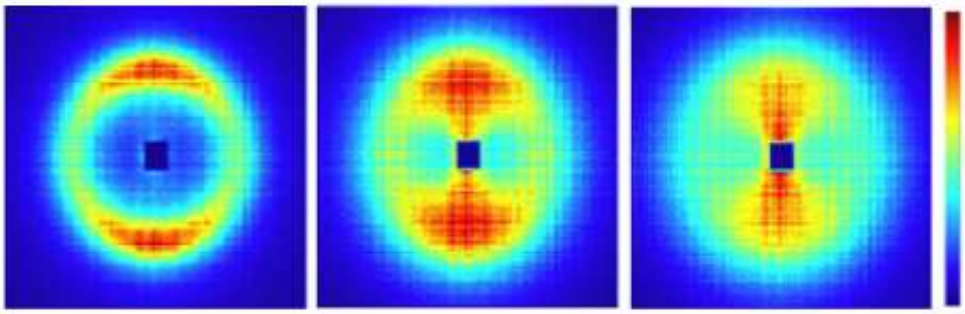

FIG. 7.9 – Spectres de diffusion anisotropes. *De gauche à droite :* [cit]=0,003 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\phi = 0,103$ $H = 656\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$; [cit]=0,03 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\phi = 0,097$ $H = 656\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$; [cit]=0,08 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\phi = 0,133$ $H = 64\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$

Les échantillons ont été soumis à des champs magnétiques croissants (de $H = 0$ à $H = 656\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$) au moyen d'un électroaimant. La réversibilité du phénomène a été vérifiée par une mesure postérieure à champ nul. Pour des échantillons suffisamment dilués, pour lesquels le facteur de structure peut être assimilé à 1 sur tout le spectre, aucune anisotropie du spectre est décelée. Par conséquent, il faut exclure une anistropie due au facteur de forme, et donc causée par la morphologie des particules. L'origine magnétique d'une anisotropie de la diffusion est également à écarter dans les suspensions dans l'eau légère. Finalement, l'anisotropie du spectre observée pour les échantillons plus concentrés est uniquement due à l'organisation des particules.
Les facteurs de structure sous champ ne peuvent évidemment plus être calculés comme dans le cas des spectres isotropes. Le traitement à deux dimensions de toute la figure de diffusion est possible mais le résultat est difficilement exploitable. Une autre solution est de procéder à des regroupements radiaux pour des secteurs angulaires limités. Dans le cas présent, nous avons moyenné la figure de diffusion autour des axes parallèle et perpendiculaire au champ sur une plage de 20° pour obtenir $S^{\perp}(q)$ et $S^{\parallel}(q)$. Les résultats significatifs sont regroupés sur la figure 7.10 ci-dessous.

On observe systématiquement que le facteur de structure dans la direction parallèle au champ magnétique est inférieur au facteur de structure isotrope, lui même inférieur au facteur

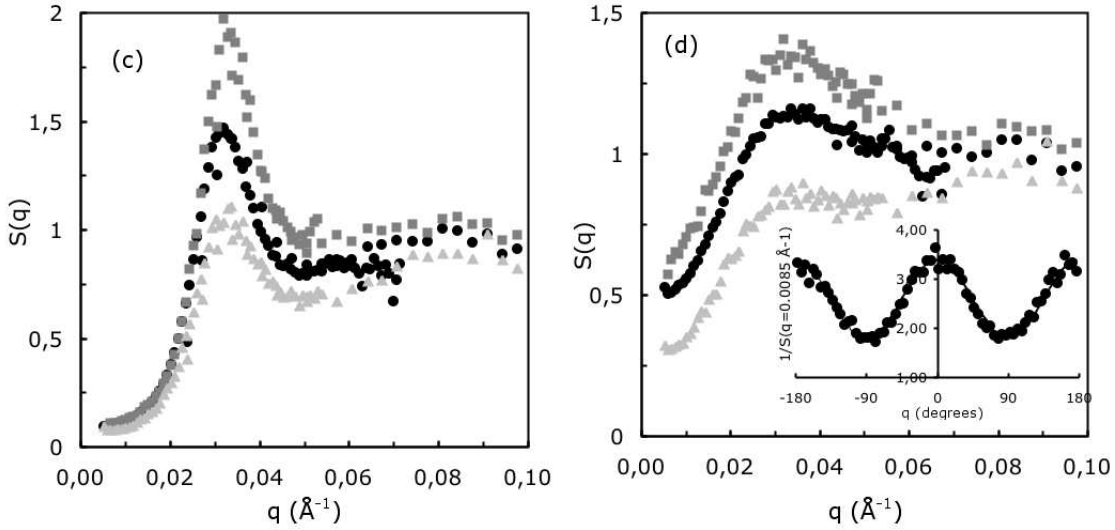

FIG. 7.10 – Facteurs de structure anisotropes : cercles S°, carrés $S^{\perp}$, triangles $S^{\parallel}$. *Gauche :* [cit]=0,003 mol $\cdot$ L^{-1} et $\phi = 0,103$ $H = 656$ kA $\cdot$ m^{-1} ; *droite :* [cit]=0,03 mol $\cdot$ L^{-1} et $\phi = 0,049$ $H = 656$ kA $\cdot$ m^{-1}. L'encart représente la variation de $1/S(q)$ pour $q = 0,85$ nm^{-1} en fonction de l'angle entre $\boldsymbol{q}$ et $\boldsymbol{H}$

de structure dans la direction perpendiculaire au champ. Il est possible d'analyser cette observation en distinguant deux domaines de vecteurs de diffusion : autour du pic de structure, qui caractérise la distance interparticulaire moyenne et dans la limite $q \to 0$, qui fait le lien avec les phénomènes macroscopiques. Pour les vecteurs de diffusion au delà du pic de structure, le comportement asymptotique est le même quelle que soit la direction observée, aucune information ne pourra donc être extraite.

Modèle de champ moyen dans la limite $q \to 0$

L'application d'un champ magnétique extérieur à une suspension de nanoparticules magnétiques conduit à une anisotropie de la compressibilité qui peut être étudiée au moyen du coefficient κ_T. Ce dernier devient anisotrope et doit donc s'écrire $\kappa_T = \kappa_T(H, \theta)$ où θ est l'angle entre la direction d'observation et le champ magnétique. Un modèle de type champ moyen, utilisant la notion de champ effectif (*cf* § 7.2.1), a déjà été développé pour la structure [55] et la diffusion collective [122]. Il conduit aux résultats suivants :

$$\kappa_T(H, \theta) = \kappa_T^{\circ} - \frac{\alpha_\lambda(H)}{\phi} + \frac{\beta_\lambda(H)}{\phi} \cos^2 \theta \tag{7.5}$$

avec

$$\alpha_\lambda(H) = \frac{\lambda\gamma\mathcal{L}_1^2(\xi_{\text{eff}})}{1-\lambda\gamma\frac{\partial\mathcal{L}_1}{\partial\xi}(\xi_{\text{eff}})} \tag{7.6}$$

$$\beta_\lambda(H) = \frac{\gamma\mathcal{L}_1^2(\xi_{\text{eff}})}{\left(1-\lambda\gamma\frac{\partial\mathcal{L}_1}{\partial\xi}(\xi_{\text{eff}})\right)\left(1+(1-\lambda)\gamma\frac{\partial\mathcal{L}_1}{\partial\xi}(\xi_{\text{eff}})\right)} \tag{7.7}$$

$\kappa_T(H,\theta)$ est donc la somme de trois termes :

- $\kappa_T^\circ = \kappa_T(H=0,\theta)$ est le coefficient déterminé en l'absence de champ extérieur (*cf* § 7.1.3).
- $-\alpha_\lambda(H)/\phi$ est une contribution de champ moyen attractive en moyenne et isotrope, due à la partie courte portée des interactions dipolaires. C'est cette partie qui est à l'origine de la transition de phase sous champ magnétique observée quand les répulsions électrostatiques ne sont pas suffisamment intenses (*cf* chap. 2)
- $\beta_\lambda(H)/\phi$ est une contribution anisotrope et répulsive, maximale dans la direction parallèle au champ et nulle dans la direction perpendiculaire. Elle provient des interactions à longue portée et en particulier des fluctuations anisotropes du champ magnétique macroscopique (champ démagnétisant). Ce terme en $\cos^2$ est à l'origine du motif sinusoïdal de la dépendance angulaire du facteur de structure sous champ (*cf* Fig. 7.10).

Pour évaluer ces deux dernières composantes, connaissant le coefficient κ_T°, on procède à des opérations simples sur des valeurs de $\kappa_T(H,\theta)$ pour les directions perpendiculaires ($\theta=\pi/2$) et parallèles ($\theta=0$). On note $\kappa_T^\perp = \kappa_T(\theta=\pi/2)$ et $\kappa_T^\parallel = \kappa_T(\theta=0)$.

$$-\frac{\alpha_\lambda}{\phi} = \kappa_T^\perp - \kappa_T^\circ \tag{7.8}$$

$$\frac{\beta_\lambda}{\phi} = \kappa_T^\parallel - \kappa_T^\perp \tag{7.9}$$

La comparaison du modèle précédent avec les résultats expérimentaux est effectuée sur la figure 7.11. La figure 7.11 ne fait pas apparaître de dépendances en fraction volumique et en concentration en citrate de sodium décelables pour les deux fonctions β_λ/ϕ et α_λ/ϕ : les points expérimentaux se placent tous sur une même courbe. Les deux fonctions augmentent cependant avec le champ appliqué et γ/ϕ. Effectivement, β_λ/ϕ et α_λ/ϕ dépendent explicitement de γ et du champ appliqué mais pas de l'intensité des interactions isotropes. A priori, il existe également une dépendance avec la fraction volumique mais le calcul montre qu'elle est minime, à savoir inférieure à la barre d'erreur expérimentale.

En ce qui concerne les motifs de diffusion observés, comme β_λ/ϕ et α_λ/ϕ sont indépendants de κ_T°, l'influence de ces deux contributions sur le spectre est plus ou moins manifeste selon l'amplitude des interactions isotropes, matérialisée par κ_T°. Pour un échantillon très répulsif (κ_T° grand), l'anisotropie de l'intensité diffusée à faibles vecteurs de diffusion sera faible comme le montre la figure 7.10 (*gauche*), en revanche pour des répulsions moindres, la modulation des interactions sera clairement visible sur l'intensité diffusée (*cf* Fig. 7.10 *droite*).

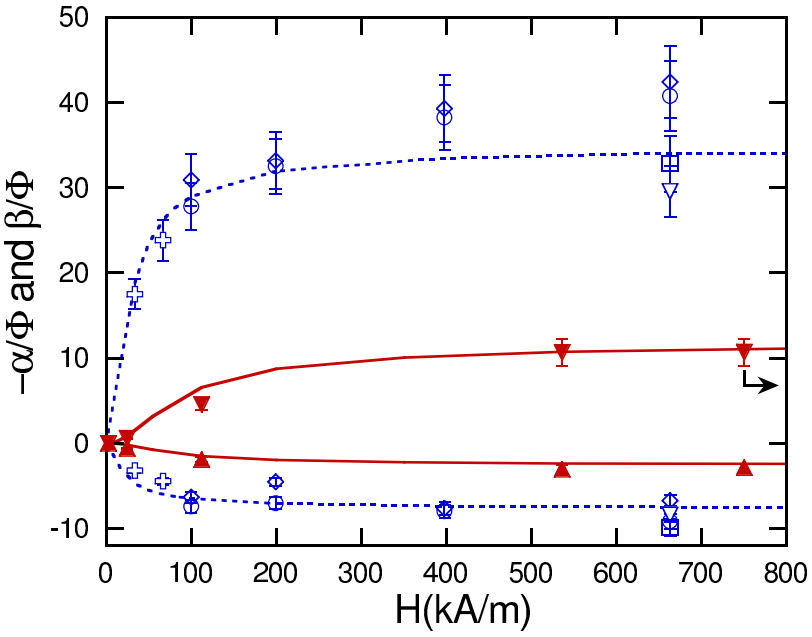

FIG. 7.11 – Variation des composantes β_λ/ϕ et $-\alpha_\lambda/\phi$ en fonction du champ imposé. Les symboles évidés sont les valeurs expérimentales obtenues pour l'échantillon B, les symboles pleins pour un échantillon plus petit ($\gamma/\phi \simeq 7$). Les lignes correspondent aux expressions 7.6 et 7.7 sans paramètres ajustables (avec $\lambda = 0{,}22$).

Analyse dans la région du pic ($q \simeq q_{\max}$)

La valeur du maximum du facteur de structure dans le cas d'un champ extérieur nul dépend des paramètres physico-chimiques de l'échantillon, comme on l'a déjà vu : taille, fraction volumique et concentration en sel. En présence d'un champ, l'amplitude du pic est clairement modifiée, signifiant la déformation de la structure locale de l'échantillon. À cette échelle, la corrélation est également plus forte dans la direction perpendiculaire que la direction parallèle. Pour analyser plus quantitativement cette observation et caractériser en particulier l'influence du champ sur celle-ci nous définissons un nouveau paramètre :

$$\delta S_{\max} = \frac{\Delta S_{\max}}{S^{\circ}_{\max}} = \frac{S^{\perp}_{\max} - S^{\parallel}_{\max}}{S^{\circ}_{\max}} \tag{7.10}$$

où $S^{\perp}_{\max} = \max(S(\theta = \frac{\pi}{2}))$ et $S^{\parallel}_{\max} = \max(S(\theta = 0))$. L'évolution de ce paramètre est représentée sur la figure 7.12 ci-dessous.

$\delta S_{\max}$ semble être indépendant de la fraction volumique mais augmente légèrement quand les répulsions augmentent, c'est-à-dire lorsque la concentration en citrate diminue. En revanche, lorsque le système commence à se solidifier ce paramètre s'effondre, probablement parce que le système n'est plus à même de se déformer facilement. La variation de $\delta S_{\max}$ en fonction du champ appliqué montre un comportement proche d'une courbe d'aimantation avec un plateau

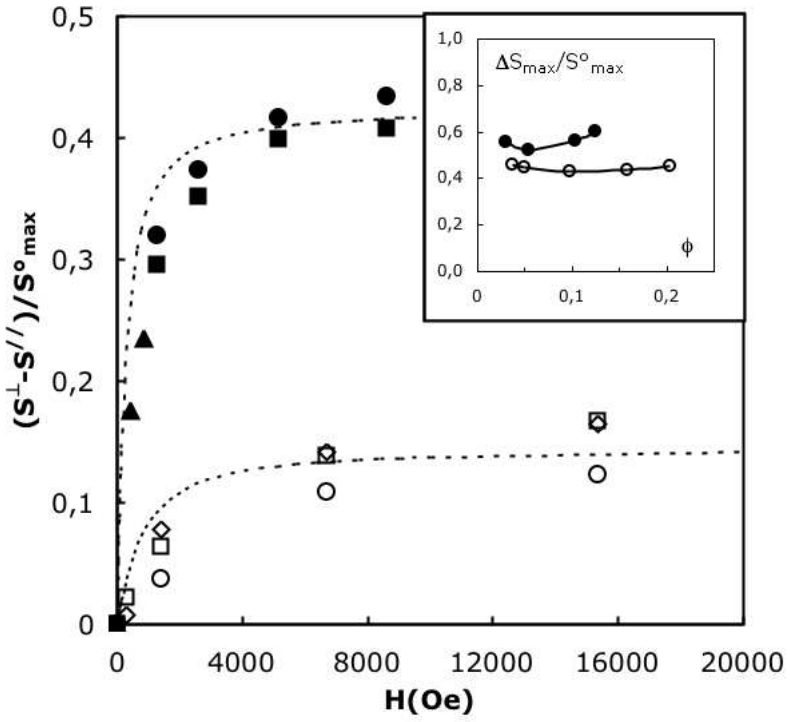

FIG. 7.12 – Évolution de $\delta S_{\max}$, différence relative des maxima de facteurs de structure dans les directions parallèle et perpendiculaire, en fonction du champ appliqué. Carrés : $\phi = 0,037$, [cit]=0,03 mol $\cdot$ L^{-1} ; cercles : $\phi = 0,097$, [cit]=0,03 mol $\cdot$ L^{-1} ; triangles : $\phi = 0,133$, [cit]=0,08 mol $\cdot$ L^{-1}. Les symboles évidés correspondent à un échantillon de γ/ϕ égal à 7. *Encart :* $\delta S_{\max}$ à la saturation en fonction de la fraction volumique. Cercles pleins : [cit]=0,003 mol $\cdot$ L^{-1} cercles évidés :[cit]=0,03 mol $\cdot$ L^{-1} ;

pour les grandes valeurs de champ. On constate également, en comparant avec des échantillons de tailles différentes, que plus le paramètre de couplage dipolaire γ/ϕ est grand plus l'anisotropie du pic de structure sera marquée.

7.2.3 Anisotropie de structure calculée par dynamique brownienne

Pour éclairer les résultats expérimentaux, la modification des facteurs de structures du fait de l'application d'un champ extérieur a été étudiée par simulation numérique de dynamique brownienne dans le cadre du modèle décrit au chapitre 3. La première étape consiste à calculer correctement des facteurs de structure de suspensions devenue anisotropes par l'application du champ.

Calcul des facteurs de structure anisotropes

Comme précédemment, les propriétés structurales du système peuvent être décrites à l'aide de la fonction de distribution de paires $g(\boldsymbol{r})$ ou plutôt par son équivalent dans l'espace réciproque le facteur de structure $S(\boldsymbol{q})$ accessible expérimentalement. Cependant, comme l'expérience le montre, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur les suspensions ne sont plus isotropes et présentent une symétrie cylindrique autour de l'axe du champ magnétique. Les coordonnées cartésiennes (x, y, z) employées pour décrire le système se transforment naturellement en coordonnées cylindriques $(r_\perp, \theta_r, r_\parallel)$ avec $z = r_\parallel$ représentant l'axe du champ, $r_\perp = \sqrt{x^2 + y^2}$ et θ_r l'angle entre l'axe x et $r_\perp$. La fonction de distribution pertinente est désormais $g(r_\perp, \theta_r, r_\parallel)$ et ne dépend pas de l'angle θ_r du fait de la symétrie cylindrique, soit $g(r_\perp, \theta_r, r_\parallel) = g(r_\perp, r_\parallel)$. La détermination du facteur de structure, qui présente la même géométrie et peut donc s'écrire $S(\boldsymbol{q}) = S\,(q_\perp, q_\parallel)$, se fait avec l'équation 7.3. En écrivant $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{q}$ en coordonnées cylindriques, le produit $\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r}$ s'écrit

$$\begin{aligned} \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r} &= q_\perp \cos\theta_q \times r_\perp \cos\theta_r + q_\perp \sin\theta_q \times r_\perp \sin\theta_r + q_\parallel \times r_\parallel && (7.11)\\ &= q_\perp r_\perp \left\{\cos\theta_q \cos\theta_r + \sin\theta_q \sin\theta_r\right\} + q_\parallel r_\parallel && (7.12)\\ &= q_\perp r_\perp \cos\left(\theta_q - \theta_r\right) + q_\parallel r_\parallel && (7.13) \end{aligned}$$

où par analogie, θ_q est l'angle entre l'axe q_x et $q_\perp$. Comme le système présente une symétrie cylindrique, seule la différence $\theta = \theta_q - \theta_r$ est pertinente. Par suite, $S(\boldsymbol{q}) = S\,(q_\perp, q_\parallel)$ est donné par :

$$S\,(q_\perp, q_\parallel) = 1 + n \int_{-\infty}^{\infty} dr_\parallel \int_0^{\infty} dr_\perp \int_0^{2\pi} r_\perp d\theta \left(g\,(r_\perp, r_\parallel) - 1\right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\,(q_\perp r_\perp \cos\theta + q_\parallel r_\parallel)}, \qquad (7.14)$$

Soit encore

$$S\,(q_\perp, q_\parallel) = 1 + 2\pi n \int_{-\infty}^{\infty} dr_\parallel \int_0^{\infty} r_\perp dr_\perp \left(g\,(r_\perp, r_\parallel) - 1\right) J_0(q_\perp r_\perp) \mathrm{e}^{-\mathrm{i} q_\parallel r_\parallel}, \qquad (7.15)$$

où $J_0(x)$ est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre zéro. Comme précédemment, pour éviter les artéfacts dus à la troncature de la transformée intégrale, une prodédure de lissage des données brutes analogue à celle à une dimension a été employée.

Facteurs de structure anisotropes calculés

Les calculs de dynamique brownienne ont été effectués à champ nul et sous un champ extérieur de 2 tesla ($H = 1600\ \mathrm{kA \cdot m^{-1}}$) avec 1000 particules. Seules les propriétés statiques étant considérées ici, les interactions hydrodynamiques ont été négligées pour ces calculs. Les simulations ont été effectués pour les trois fractions volumiques suivantes $\phi = 0{,}05, 0{,}10$ et $0{,}15$ avec

1000 particules et les paramètres de l'échantillon B : $d = 13$ nm, $U_\circ = 120\, k_\mathrm{B}T$, $\kappa^{-1} = 1{,}4$ nm. Comme le montrent les figures 7.13, 7.14, les facteurs de structures obtenus sont anisotropes et présentent des caractéristiques proches des résultats expérimentaux. Le pic de structure s'accroît dans le sens perpendiculaire au champ et est atténué dans la direction parallèle. Les facteurs de structure indiquent en particulier l'absence de chaînes et d'agrégats dans de tels systèmes. De la même façon que dans le système expérimental, les interactions sont dominées par la répulsion isotrope, qui empêche l'apparition de telles structures.

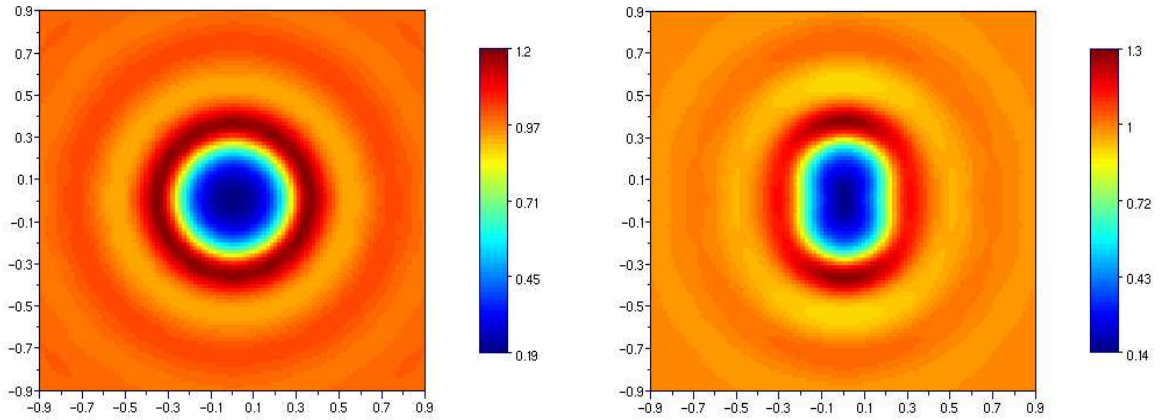

FIG. 7.13 – Facteur de structure pour $\phi = 0{,}10$ obtenu par simulation de dynamique brownienne. Le champ magnétique est horizontal. *Gauche :* $H = 0$; *Droite :*$H = 1600\ \mathrm{kA \cdot m^{-1}}$.

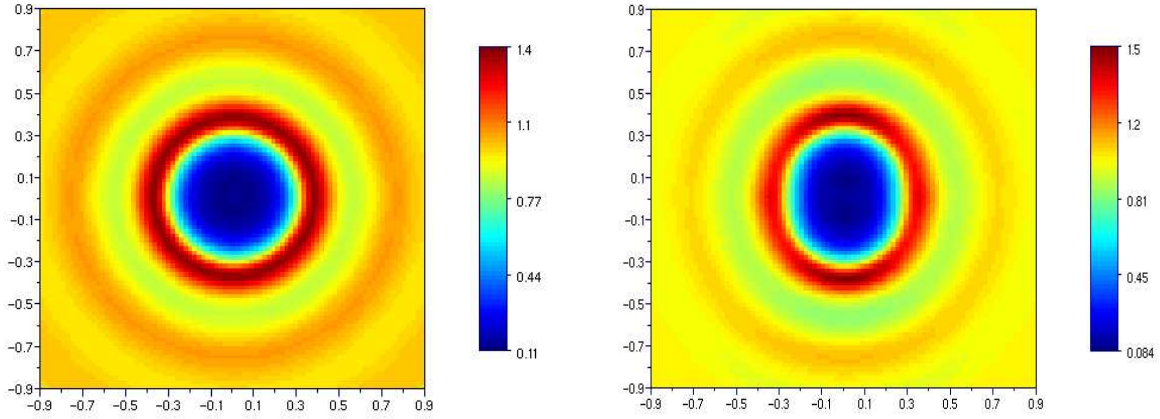

FIG. 7.14 – Facteur de structure pour $\phi = 0{,}15$ obtenu par simulation de dynamique brownienne. Le champ magnétique est horizontal. *Gauche :* $H = 0$; *Droite :*$H = 1600\ \mathrm{kA \cdot m^{-1}}$.

L'effet de champs intermédiaires pour lesquels les dipôles ne sont pas encore complètement alignés a été étudié. Les résultats de ces simulations sont reportés sur la figure 7.15. On s'aperçoit que, comme pour le système expérimental, l'effet sur le pic de structure présente une allure comparable à une courbe d'aimantation : l'écart augmente peu à peu avant d'atteindre un plateau lorsque les dipôles sont totalement orientés.

Pour comparer quantitativement avec l'expérience, nous avons calculé le paramètres $\delta S_{\max} = \Delta S_{\max}/S^{\circ}_{\max}$ défini préalablement. La valeur maximale de $\delta S_{\max}$ calculée par des simulations de

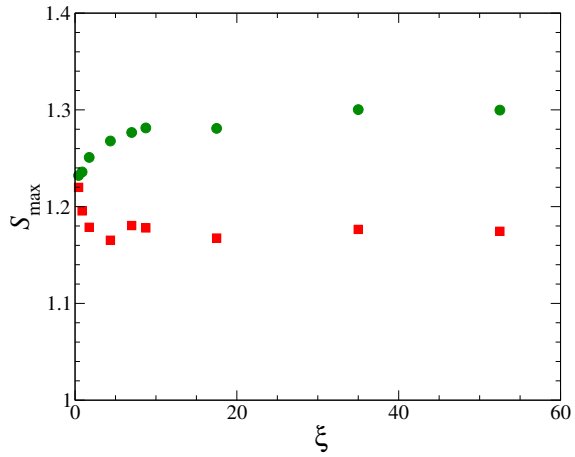

FIG. 7.15 – Valeurs des maxima des facteurs de structure dans les directions parallèle $S^{\parallel}_{max}$ (carrés rouges) et perpendiculaire $S^{\perp}_{max}$ (cercles pleins verts) pour $\phi = 0{,}10$. ξ représente l'énergie magnétique réduite U_{mag}/k_BT, ici 1 T correspond à $\xi = 87$.

l'échantillon B est d'un facteur quatre plus faible que celle déduite des mesures expérimentales sur cette série d'échantillons. Cependant la forme de la courbe est similaire au résultat expérimental comme le montre le graphe 7.16 où la courbe originale et son homothéthie par un facteur quatre sont représentées.

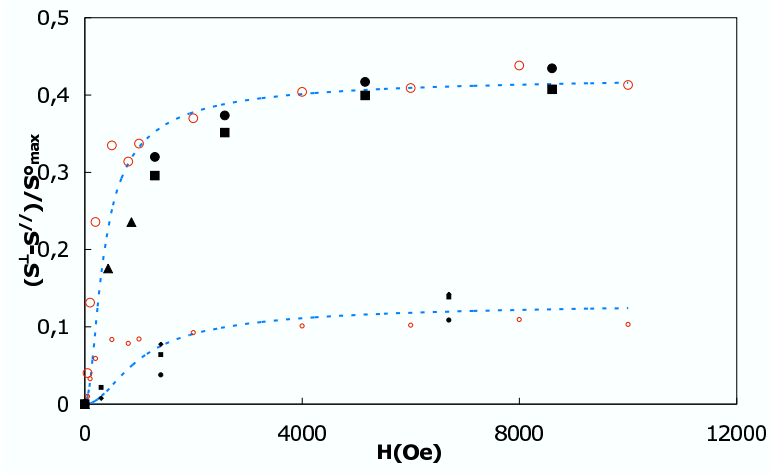

FIG. 7.16 – Comparaison des résultats de simulation numérique avec l'expérience (*cf* FIG. 7.12). Les symboles pleins sont les points expérimentaux. Les cercles sont les points calculés par dynamique brownienne (valeurs brutes : petits symboles ; dilatées d'un facteur 4 : grands symboles).

L'anisotropie de la structure a également été étudiée en examinant la dépendance angulaire du facteur de structure S. Dans ce but, au vecteur d'onde considéré une moyenne du facteur de structure a été effectuée sur une largeur de $\Delta q = \pm\ 0{,}1\ \mathrm{nm}^{-1}$ pour l'échantillon de fraction volumique $\phi = 0{,}10$. Ces moyennes ont été calculées autour du pic de structure isotrope ($q = 0{,}35\ \mathrm{nm}^{-1}$) et de part et d'autre à $0{,}1\ \mathrm{nm}^{-1}$ d'intervalle. Les résultats sont présentés sur le graphe 7.17 ci-après.

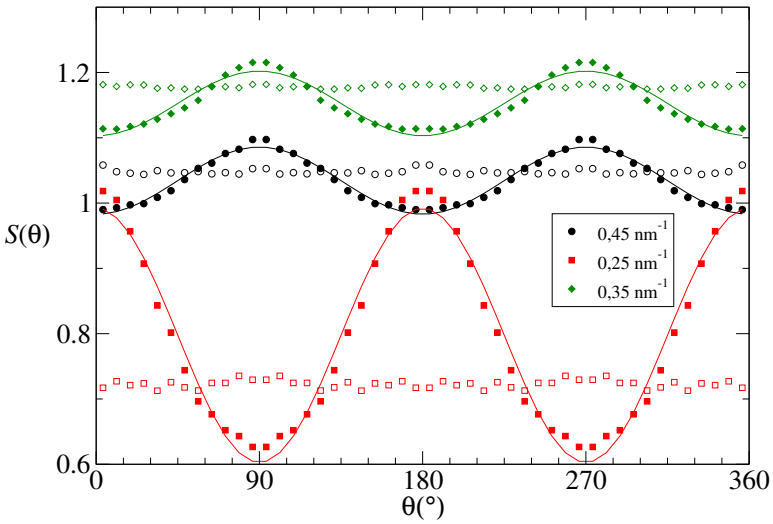

FIG. 7.17 – Dépendance angulaire du facteur de structure calculé pour $\phi = 0,10$. Les valeurs pour le spectre isotrope (symboles vides) sont indiquées comme références. Les lignes continues sont des ajustements numériques par la fonction suivante : $S(\theta) = S^\circ(1 - \frac{2}{3}\delta S\, P_2(\cos\theta))$.

Le comportement observé autour du pic est tout à fait comparable à celui accessible par l'expérience notamment pour les figures de diffusion obtenues dans notre étude (*cf* FIG. 7.18). L'analyse de la dépendance angulaire du facteur de structure mesurée ou calculée montre qu'elle peut être approximée par :

$$S(\theta) = S^\circ\left(1 - \frac{2}{3}\delta S\, P_2(\cos\theta)\right) \tag{7.16}$$

où $P_2(x) = 1/2(3x^2 - 1)$ est le deuxième polynôme de Legendre, S° la valeur du facteur de structure en l'absence de champ et $\delta S = (S^\perp - S^\parallel)/S^\circ$. Cette variation est à rapprocher de la variation angulaire du potentiel dipolaire dans le cas de dipôles parfaitement alignés, ce qui est le cas dans ces simulations. Le potentiel total s'écrit effectivement alors :

$$\mathcal{V} = U_{\mathrm{iso}} - \frac{\mu_\circ \mu^2}{2\pi r^3} P_2(\cos\theta) \tag{7.17}$$

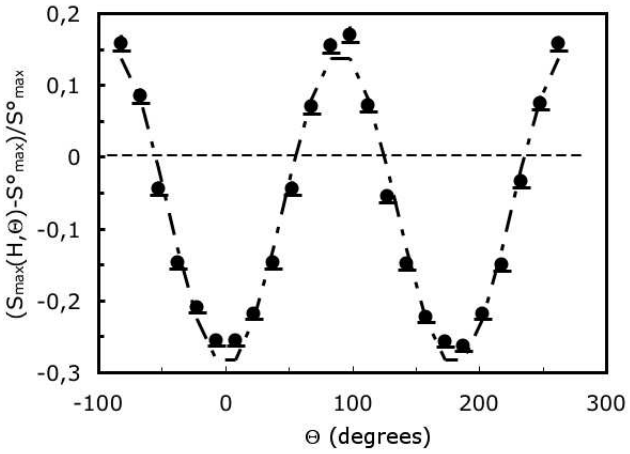

FIG. 7.18 – Dépendance angulaire du pic du facteur de structure mesuré pour ϕ = 0,097 et [cit]=0,03 mol $\cdot$ L^{-1}.

avec θ l'angle entre la direction du champ magnétique et le vecteur $\boldsymbol{r}$ reliant les deux particules. L'anisotropie du potentiel dipolaire semble donc être la raison de cette déformation de la structure locale de la particule.
Cependant pour des vecteurs de diffusion plus faibles, les facteurs de structure calculés montrent un motif inversé par rapport aux résultats expérimentaux de la présente étude et de celle de F. GAZEAU *et coll.* [55] qui avaient déjà observé ces oscillations. La raison de cette différence est principalement due au décalage du pic dans la direction parallèle constaté par les simulations et non décelable expérimentalement. L'origine de celui-ci peut être attribuée au terme β_λ qui rend compte des effets à longue distance des fluctuations de champ magnétique (champ démagnétisant). Cet effet n'est pas pris en considération explicitement dans la simulation.

Les résultats obtenus par diffusion de neutrons et par simulation numérique concordent pour la structure locale d'un ferrofluide répulsif sous champ magnétique : le facteur de structure voit son amplitude augmenter dans la direction perpendiculaire au champ et diminuer dans la direction parallèle. D'autre part, dans le cas présent, où le potentiel isotrope est suffisamment répulsif, le potentiel dipolaire ne parvient pas à former des chaînes sous champ magnétique. Ainsi l'observation d'une image instantanée du système simulé n'en fait pas apparaître (*cf* FIG. 7.19).

Des chaînes sont observées dans le cas de potentiels moins répulsifs ou pour des couplages dipolaires plus intenses [96]. Ce résultat peut être rapproché d'observations de microscopie CryoTEM de particules d'oxyde magnétique recouvertes d'une couche de PMMA d'épaisseur variable [262]. Dans un champ magnétique homogène, pour de faibles épaisseur de polymères, des chaînes se forment mais cet arrangement disparaît pour une épaisseur de polymère suffisamment importante. La forte répulsion isotrope agirait alors comme cette couche de polymère.
Parallèlement à la présente étude, des figures de diffusion sous champ présentant le même type

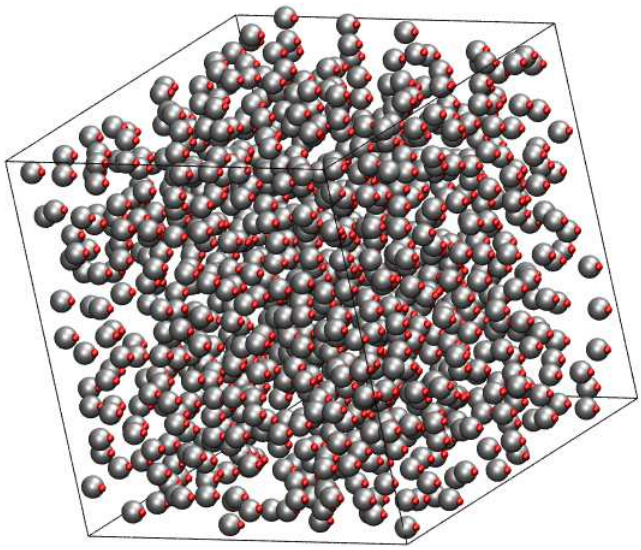

FIG. 7.19 – Projection orthographique d'un instantané du système en présence d'un champ magnétique extérieur ($H = 1600$ kA $\cdot$ m^{-1}, $\phi = 0,10$) obtenu par simulation numérique. Les points rouges représentent l'orientation des dipôles, le champ magnétique imposé est horizontal.

de déformations ont été observées par diffusion de rayons X aux petits angles sur des particules enrobées de silice [48]. Une interprétation basée sur l'approximation sphérique moyenne est en cours de développement par cette équipe, le potentiel dipolaire pouvant être traité comme une perturbation [263].

Pour les faibles vecteurs de diffusion, la simulation numérique ne donne pas accès à des valeurs suffisamment fiables (en particulier du fait de la procédure de lissage) et de plus le phénomène du champ démagnétisant n'est pas explicitement pris en compte, ce qui explique pourquoi la simulation ne peut reproduire les observations expérimentales à cette échelle. Cependant l'anisotropie est quantitativement décrite par un modèle de type champ moyen. Enfin, l'influence exacte de la polydispersité sur les figures de diffusion observées reste à déterminer.

Chapitre 8

Dynamique translationnelle

Sommaire

8.1 Diffusion dans la limite infiniment diluée 115
8.2 Diffusion collective de gradient 116
8.2.1 Résultats préliminaires – effet de la taille des particules 117
8.2.2 Effet des interactions entre particules 118
8.2.3 Effet d'un champ magnétique extérieur 121
8.3 Diffusion à l'échelle de la particule 121
8.3.1 Effet des interactions en champ nul 123
8.3.2 Effet d'un champ magnétique extérieur ? 129

La dynamique translationnelle a été examinée par l'utilisation conjointe de la simulation numérique de dynamique brownienne (*cf* chap.3) et de plusieurs techniques de diffusion de rayonnements : diffusion dynamique de la lumière (*cf* chap. 4), spectroscopie à écho de spin de neutrons (*ibid.*) et diffusion Rayleigh forcée (*cf* chap. 5). Ces trois techniques donnent accès à trois régimes de diffusion : la diffusion dans la limite infiniment diluée, qui constitue une valeur de référence, la diffusion à l'échelle locale de la particule, domaine de taille comparable à la simulation numérique, et la diffusion macroscopique ou de gradient de concentration.

8.1 Diffusion dans la limite infiniment diluée

L'emploi de la diffusion dynamique de la lumière, comme expliqué au chap. 4, a été restreint aux suspensions très diluées. L'effet de la concentration en citrate de sodium a cependant été examiné. Trois échantillons de la série B ont été préparés correspondant aux trois concentrations en citrate de sodium utilisées dans le cadre de cette étude [cit]=0,08 ; 0,03 ; 0,003 mol $\cdot$ L^{-1}. La fraction volumique utilisée était $\phi = 0{,}0001$ pour les trois échantillons. L'angle de détection a varié de 30 à 135° soit des vecteurs d'onde variant de 10^{-2} à 2,5 10^{-2} nm^{-1}. Les résultats sont reportés sur le graphe 8.1.

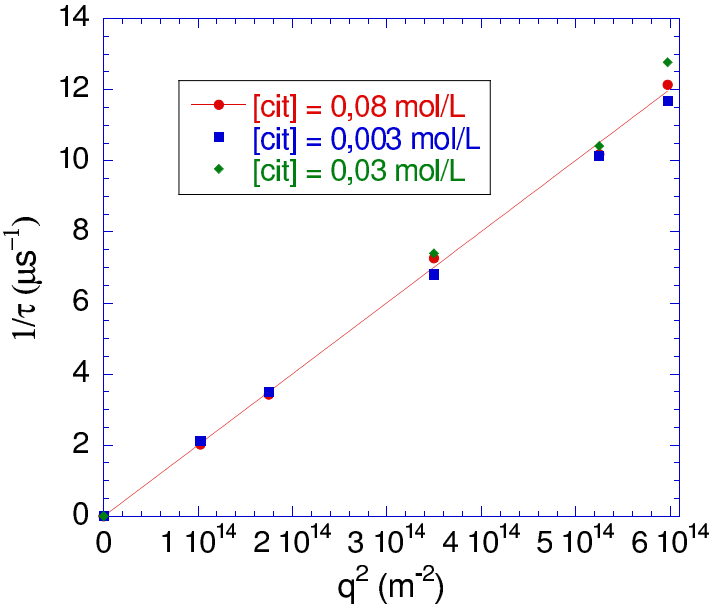

FIG. 8.1 – Inverse du temps de relaxation de la fonction $g^{(1)}(t)$ en fonction du carré du vecteur d'onde.

Le régime observé est diffusif comme en témoigne le bon accord avec la droite d'équation $1/\tau = D^{\mathrm{t}} q^2$. La pente donne directement le coefficient de diffusion de translation dans la limite de la dilution infinie. La valeur expérimentale déduite de ces mesures est $D^{\mathrm{t}}_{\circ} = 2{,}0 \pm 0{,}1\ 10^{-11}\ \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$. Aucune différence notable n'apparaît en revanche entre les trois échantillons. La concentration en citrate de sodium ne modifie pas la dynamique de translation dans le régime dilué. Il aurait été possible d'envisager un changement de viscosité ou des effets dus aux charges des particules, mais leur amplitude semble finalement être négligeable.

Il est possible de déduire un diamètre hydrodynamique des particules en utilisant la valeur expérimentale du coefficient de diffusion et la formule de Stokes :

$$d_{\mathrm{h}} = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{3\pi\eta D^{\mathrm{t}}_{\circ}} \tag{8.1}$$

Le diamètre obtenu est alors 24 nm pour les trois échantillons. Ce diamètre est d'un facteur deux supérieur au diamètre obtenu par la mesure de l'aimantation ($d_{\circ} = \exp(\langle \ln d \rangle)$). Cet écart peut être dû à l'épaisseur de citrate recouvrant les particules ainsi qu'aux molécules entraînées lors du mouvement de la particule : contre-ions et molécules de solvant de la double couche. Toutefois le décalage observé peut principalement être attribué à la technique employée qui favorise la contribution des particules de grandes tailles.

8.2 Diffusion collective de gradient

La diffusion translationnelle collective peut être sondée pour de très faibles vecteurs d'onde et une large gamme de fraction volumique par la diffusion Rayleigh forcée. De plus, à cette

échelle, la suspension peut être décrite de façon mésoscopique en examinant les fluctuations de concentration et des modèles simples sont capables de décrire le comportement des suspensions colloïdales dans cette limite. Les valeurs obtenues par la diffusion Rayleigh forcée peuvent être également envisagées comme références macroscopiques en regard des résultats plus microscopiques accessibles par la spectrométrie à écho de spin. Ce point sera développé au paragraphe 8.3.

8.2.1 Résultats préliminaires – effet de la taille des particules

Avant d'étudier plus précisement l'effet des interactions interparticulaires et celui d'un champ extérieur sur la diffusion collective, l'influence de la taille des particules a été examinée. En pratique, la gamme de fractions volumiques accessibles par cette technique est ϕ =0,01–0,20, les meilleurs résultats étant obtenus entre $\phi = 0{,}05$ et $\phi = 0{,}10$. L'incertitude sur les mesures est de l'ordre de 10 %. Pour les faibles fractions volumiques, l'absorption du faisceau pompe est trop faible et ne provoque pas un échauffement suffisamment important pour créer un réseau transitoire. Dans le cas des fortes fractions volumiques, d'une part le courant Soret a du mal à s'établir du fait de la forte viscosité de la suspension et d'autre part, la transmission de l'échantillon est plus faible.

Pour vérifier que le dispositif expérimental est capable de mesurer l'effet de la taille des particules sur la diffusion, deux suspensions de particules de tailles différentes ont été étudiées par diffusion Rayleigh forcée, les autres paramètres de ces suspensions étant constants. La fraction volumique était de $\phi = 0,086$ et la concentration en citrate libre 5 $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Sur la figure 8.2 ci-dessous, les deux courbes correspondant aux deux suspensions ont été représentées.

Les paramètres des échantillons, les coefficients de diffusion mesurés ainsi que les diamètres hydrodynamiques qui seraient obtenus par simple application de la formule de Stokes sont regroupés dans le tableau 8.1.

Échantillon	$d_\circ$ (nm)	σ	D_c^t (10^{-11} $m^2\cdot s^{-1}$)	d_h^{eff} (nm)
C_1	6,9	0,18	8,7	5,5
C_2	8,3	0,35	3,5	13,6

TAB. 8.1 – Paramètres des deux échantillons.

On observe naturellement que la diffusion est plus rapide pour les particules de plus petit diamètre. Cependant, si on calcule directement le diamètre hydrodynamique qui correspondrait à la valeur du coefficient de diffusion comme pour la diffusion de la lumière (*cf* § 8.1), on obtient des résultats contradictoires. En premier lieu, la taille obtenue est plus petite que ce à quoi on s'attend d'après le § 8.1. Ensuite, pour l'échantillon le plus petit, le diamètre hydrodynamique est plus faible que le diamètre déduit de l'aimantation. Le coefficient de diffusion obtenu ne révèle donc pas seulement des informations sur la taille des particules mais également sur l'intensité des interactions entre particules, non négligeables à la fraction volumique où ont été

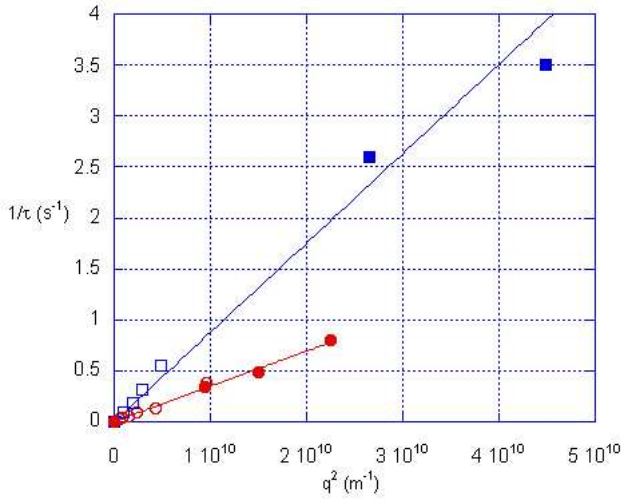

FIG. 8.2 – Résultats de diffusion Rayleigh forcée pour deux échantillons. Les symboles pleins représentent des résultats obtenus à l'aide de la technique interférentielle, les symboles évidés avec l'image d'une grille. Les carrés correspondent à l'échantillon C_1, les cercles à l'échantillon C_2. Les paramètres correspondant aux deux échantillons sont regroupés dans le tableau 8.1.

effectuées ces dernières mesures.
Les paragraphes suivants vont tenter d'éclairer comment les interactions influent sur la diffusion collective.

8.2.2 Effet des interactions entre particules

Dans le cas présent, la diffusion collective, à savoir la relaxation d'inhomogénéités de concentration, peut être vue comme le résultat d'une force thermodynamique qui résulte d'un gradient de potentiel chimique. Dans cette description, il est possible de réécrire le coefficient de diffusion sous la forme suivante :

$$D_c^t(\phi) = \frac{1}{f(\phi)}\phi\frac{\partial g}{\partial \phi} \tag{8.2}$$

avec $f(\phi)$ un coefficient de friction qui dans la limite infiniment diluée ($\phi \to 0$) vaut $k_B T/D_\circ^t$, et g le potentiel chimique. Une autre écriture de cette relation en terme de pression osmotique est la suivante [264] :

$$D_c^t(\phi) = \frac{1}{f(\phi)}\frac{\partial \Pi}{\partial n} = \frac{1}{f(\phi)}\frac{k_B T}{S(q \to 0, \phi)} \tag{8.3}$$

où $S(q \to 0, \phi)$ est la compressibilité de la suspension déjà évoquée. En bref, ce dernier terme contient les effets des interactions et le terme de friction contient tous les phénomènes de freinages induits par les déplacements du solvant.

Nous avons déjà vu que pour la compressibilité un développement pour des fractions volumiques intermédiaires était possible. Il en est de même pour le terme de friction, on obtient

donc :

$$D_c^t(\phi) = D_\circ^t \left(1 + (\kappa_T - \kappa_f)\phi\right) \tag{8.4}$$

Le coefficient κ_T a déjà été décrit dans les chapitres 1 et 7. Plus il est grand, plus les répulsions interparticulaires sont fortes. Le coefficient de diffusion augmente a priori avec l'amplitude des interactions répulsives : plus les répulsions sont fortes plus la force thermodynamique est intense et plus l'homogénéisation est rapide. Le calcul du coefficient de friction κ_f a été effectué pour les sphères dures [100, 265, 266]. On obtient alors la valeur $\kappa_f = 6{,}55$ soit $D^t = D_\circ^t(1 + 1{,}45\ \phi)$. L'effet des interactions a été mesuré en jouant sur la concentration en citrate de sodium.

Les expériences de diffusion Rayleigh forcée ont donc été réalisées pour les trois séries de particules B à concentration en citrate de sodium constante. Pour la série présentant les interactions répulsives les plus intenses, à savoir celle pour laquelle la concentration en citrate de sodium est $0,003\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le signal détecté était trop faible pour conduire à un résultat appréciable, la modulation de concentration étant trop faible. La difficulté réside dans la formation du réseau de concentration pour des suspensions peu compressibles, pour lesquelles l'effet Soret n'est plus suffisamment efficace. La formation d'inhomogénéités de concentration dépend en effet de l'équilibre des flux de matières résultant des gradients de température (thermodiffusion) et de concentration (diffusion simple) [267, 264]. Pour des suspensions peu compressibles, une très faible inhomogénéité de concentration suffit à compenser le terme dû à l'effet Soret, la modulation de concentration n'étant alors pas détectable. Pour les deux autres concentrations en citrate de sodium, les résultats sont reportés sur le graphe 8.3.

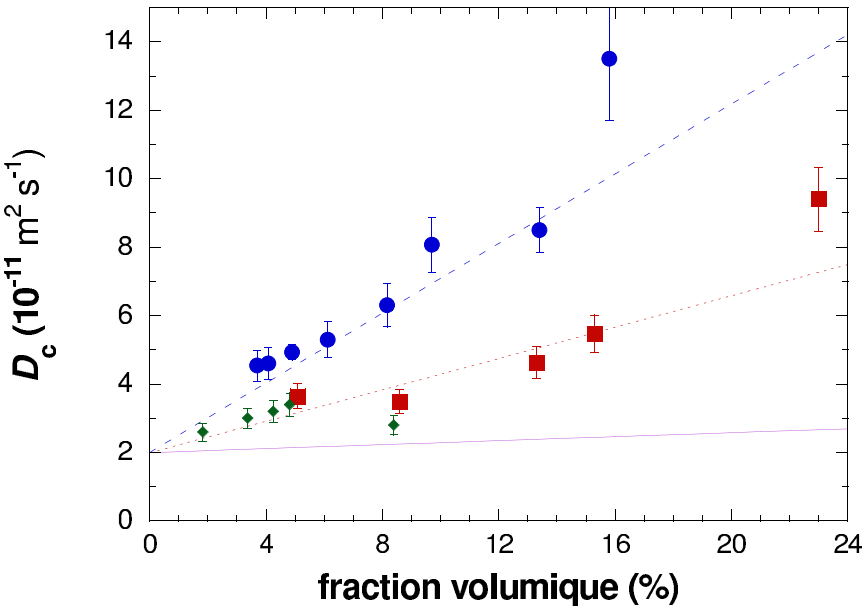

FIG. 8.3 – Coefficient de diffusion mesuré par diffusion Rayleigh Forcée. Cercles pleins : [cit]= $0,03\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, carrés : [cit]= $0,08\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, losanges : [cit]= $0,10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La ligne continue représente le comportement théorique pour une suspension de sphères dures $D^t = D_\circ^t(1 + 1,45\phi)$.

Les relaxations observées pour ces deux séries d'échantillons sont toujours des exponentielles pures en accord avec la description théorique de l'équation 3.26 et les graphes représentant $1/\tau = f(q^2)$ sont des droites passant par l'origine. La première constatation est que le régime linéaire du développement 8.4 de l'équation 8.3 s'étend jusqu'à des fractions volumiques élevées pour les deux séries. On remarque également que, comme attendu, la pente observée est plus grande pour l'échantillon le plus répulsif et notablement supérieure à celle des sphères dures, le coefficient κ_T étant plus élevé. Pour quantifier cette différence et évaluer κ_T par cette méthode, un ajustement de ces résultats a été effectué en utilisant les contraintes suivantes : la valeur du coefficient de diffusion dans la limite infiniment diluée est celle mesurée par diffusion de lumière (*cf* §8.1) et la valeur du coefficient de friction est celle des sphères dures $\kappa_f = 6{,}55$. Les courbes résultantes sont représentées sur le graphe 8.3. Les résultats sont reportés avec ceux de la diffusion de neutrons aux petits angles dans le tableau 8.2.

[cit] ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\kappa_{T\,\text{DNPA}}$	$\kappa_{T\,\text{DRF}}$
0,003	96 ± 10	—
0,03	30 ± 3	32 ± 5
0,08	16 ± 2	17 ± 3
Sphères dures	8	

TAB. 8.2 – Coefficients κ_T mesurés par diffusion de neutrons aux petits angles et diffusion Rayleigh forcée.

On constate un accord satisfaisant entre les deux méthodes de déterminations de κ_T malgré les approximations effectuées et l'incertitude expérimentale. Par ailleurs, le régime linéaire correspondant à l'équation 8.4 semble s'étendre jusque vers $\phi = 0{,}16$ pour [cit]= 0,08 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\phi = 0{,}13$ pour [cit]= 0,03 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ce résultat peut être rapproché de l'évolution de la pression osmotique Π en fonction de la fraction volumique ϕ (*cf* FIG. 2.5) où la courbure change dans le voisinage des fractions volumiques précédentes. Les suspensions macroscopiquement solides ont été testées mais sans pouvoir observer un signal pour la même raison que les échantillons très répulsifs. L'étude d'échantillons pour lesquels les interactions sont globalement attractives apparaissait donc intéressante. Dans ce but, nous avons donc préparé une série supplémentaire d'échantillons pour la concentration en citrate [cit]= 0,10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le seuil de démixion pour lequel l'équilibre entre les deux phases liquide et gaz du diagramme apparaît ayant été estimé à [cit]= 0,11 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Malheureusement, les résultats obtenus (représentés FIG. 8.3) montrent que les interactions sont toujours globalement répulsives et que le coefficient de diffusion est très proche que celui observé pour [cit]= 0,08 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le domaine attractif stable est donc étroit et difficile d'accès.

8.2.3 Effet d'un champ magnétique extérieur

L'effet d'un champ magnétique extérieur sur la diffusion collective a déjà fait l'objet d'une étude par diffusion Rayleigh forcée [122]. Les résultats expérimentaux obtenus étaient les suivants : la diffusion parallèlement à la direction du champ est accélérée ($D^{\mathrm{t}}_{\parallel} \simeq 2D^{\mathrm{t}}_{\mathrm{iso}}$) tandis qu'elle diminue perpendiculairement au champ ($D^{\mathrm{t}}_{\perp} \simeq 0{,}5D^{\mathrm{t}}_{\mathrm{iso}}$) pour un champ $\boldsymbol{H}$ imposé de 100 $\mathrm{kA \cdot m^{-1}}$. Le modèle développé alors était celui utilisé pour interpréter l'anisotropie des spectres de diffusion de neutrons aux petits angles dans la limite $q \to 0$ (*cf* chap. 7). En insérant l'expression de $\kappa_T(H,\theta)$ (*cf* eq. 7.5) dans le développement de l'équation 8.3, on obtient :

$$D^{\mathrm{t}}_{\mathrm{c}}(\phi,H,\theta) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{f(\phi)}\left(1+\left[\kappa_T^{\circ}-\frac{\alpha_\lambda(H)}{\phi}+\frac{\beta_\lambda(H)}{\phi}\cos^2\theta\right]\phi\right) \tag{8.5}$$

$$= D^{\mathrm{t}}_{\mathrm{c}}(\phi,H=0)+\frac{k_{\mathrm{B}}T}{f(\phi)}\left(-\alpha_\lambda(H)+\beta_\lambda(H)\cos^2\theta\right) \tag{8.6}$$

L'écriture des variations dans les directions parallèles et perpendiculaires permet donc une comparaison directe avec les fonctions α_λ et β_λ :

$$\frac{D^{\mathrm{t}}_{\mathrm{c}}(\phi,H,0)-D^{\mathrm{t}}_{\mathrm{c}}(\phi,H=0)}{D^{\mathrm{t}}_{\mathrm{c}}(\phi,H=0)} = -\alpha_\lambda(H)+\beta_\lambda(H)\cos^2\theta \tag{8.7}$$

L'expérience de diffusion Rayleigh forcée en présence de champ a été reproduite avec un échantillon B pour une concentration en citrate de 0,08 $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et une fraction volumique de $\phi = 0{,}051$. Les résultats sont reportés sur la figure 8.4 ci-après.

L'application de l'équation 8.7, modélisant l'anisotropie de la diffusion, avec $\lambda = 0{,}22$ conduit à un accord appréciable avec les données expérimentales comme pour les expériences précédentes. Un comportement analogue a été observé pour un autre échantillon plus répulsif ([cit]= 0,03 $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $\phi = 0{,}049$). Récemment, un autre modèle se proposant d'interpréter l'anisotropie de diffusion sous champ par analogie avec les cristaux liquides nématiques a été suggéré [125]. Ce modèle montrant un accord convenable avec les données expérimentales de la référence [122] est basé sur la formation d'objets en forme de chaînes s'alignant progressivement dans la direction du champ et dont la diffusion serait anisotrope. Toutefois, dans notre cas, d'après les résultats concernant la structure discutés au chap. 7, les particules restent isolées et ne forment pas de chaînes sous champ. Cette dernière interprétation ne semble en conséquence pas fondée pour notre système d'étude.

8.3 Diffusion à l'échelle de la particule

La diffusion à l'échelle de la particule est accessible expérimentalement par la technique de spectrométrie à écho de spin de neutrons présentée au chap. 4. Ce domaine de taille est également le domaine dans lequel les simulations numériques sont réalisées. Nous allons en conséquence nous efforcer dans la mesure du possible de comparer les résultats obtenus par les deux techniques.

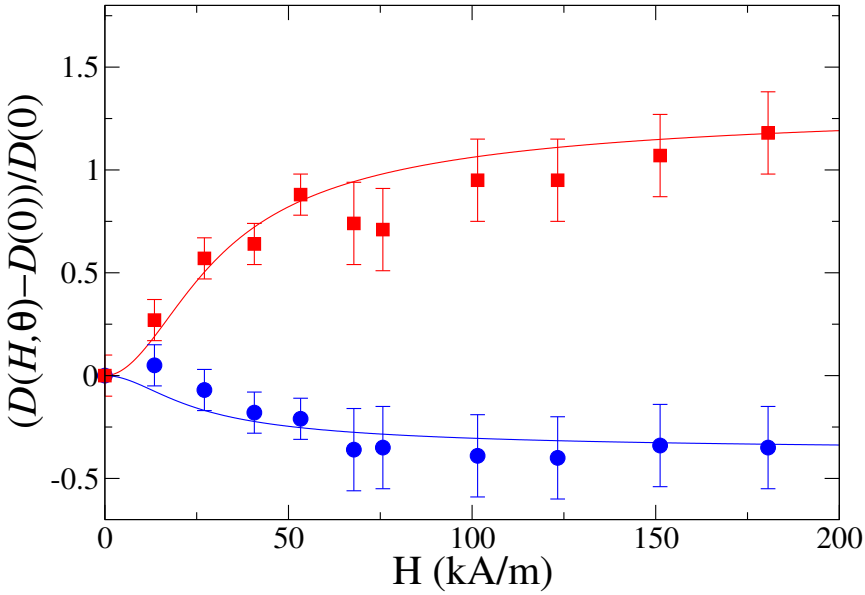

FIG. 8.4 – Variation du coefficient de diffusion avec le champ appliqué ([cit]= $0,08$ mol$\cdot$L^{-1} et $\phi = 0,051$). Les cercles représentent la direction perpendiculaire ($\theta = \pi/2$), les carrés la direction parallèle au champ ($\theta = 0$).

Les expériences de diffusion quasiélastique de neutrons se sont déroulées à l'Institut Laue Langevin (Grenoble) sur le spectromètre IN15 avec l'aide de B. FARAGO. Deux longueurs d'onde ont été utilisées, $\lambda = 9{,}2$ Å et $\lambda = 14{,}5$ Å, correspondant respectivement à 35 ns et 120 ns en terme de temps de Fourier maximaux accessibles. Pour chaque longueur d'onde, trois positions de détecteurs sont utilisées pour décrire correctement la gamme de vecteurs de diffusion souhaitée et assurer un recouvrement convenable entre les deux configurations. Pour chaque position angulaire, le détecteur est partagé en deux ou trois zones correspondant chacune à une valeur de q. La résolution a été mesurée à l'aide de graphite pyrolithique et vérifiée par un échantillon de polystyrène, les deux étant des diffuseurs élastiques (*cf* chap. 4). L'écart maximal entre ces deux références est de l'ordre de 5 %. Des résultats préliminaires avaient déjà été obtenus sur des systèmes proches [198], cependant l'influence des différents paramètres a été examinée plus en détails du fait de la meilleure résolution du spectromètre. D'autre part, l'effet d'un champ magnétique extérieur a été étudié.

Les simulations ont consisté en des calculs à l'équilibre de plus de 30 µs avec un pas de temps de 0,1 ns, une fois le système équilibré, en présence ou en l'absence d'un champ magnétique imposé. Les calculs de fonctions intermédiaires de diffusion cohérente et incohérente ont été effectués pour des simulations avec 1000 particules dans le but d'avoir la meilleure précision possible notamment sur les faibles valeurs de vecteurs de diffusion et en particulier en

présence d'un champ où une anisotropie de la dynamique est attendue. Dans les autres cas, et notamment pour les calculs incluant les interactions hydrodynamiques, seules 500 particules ont été simulées, la statistique étant améliorée par une moyenne des grandeurs dynamiques sur 5 simulations indépendantes.

8.3.1 Effet des interactions en champ nul

Pour étudier les effets de concentrations et ceux des interactions entre particules, la configuration habituelle du spectromètre à été utilisée. Toutefois une seule longueur d'onde a été utilisée (λ = 14,5 Å) afin de réserver le maximum de temps de faisceau à l'étude de l'effet d'un champ extérieur. Dans un premier temps, nous étudierons l'effet de la fraction volumique en comparant aux résultats de simulations numériques. L'effet des interactions proprement dites est examiné en modifiant la répulsion interparticulaire au moyen de la salinité.

Effet de la concentration en particules

Les coefficients de diffusion ont été déterminés à partir d'un ajustement numérique de la polarisation du faisceau de neutrons diffusés $P(t_F)$, à savoir le rapport entre la fonction intermédiaire de diffusion et sa valeur pour $t_F = 0$ (*cf* chap. 4). Les résultats pour une concentration en citrate de sodium de 0,03 mol $\cdot$ L^{-1} et pour différentes fractions volumiques sont reportés sur la figure 8.5.

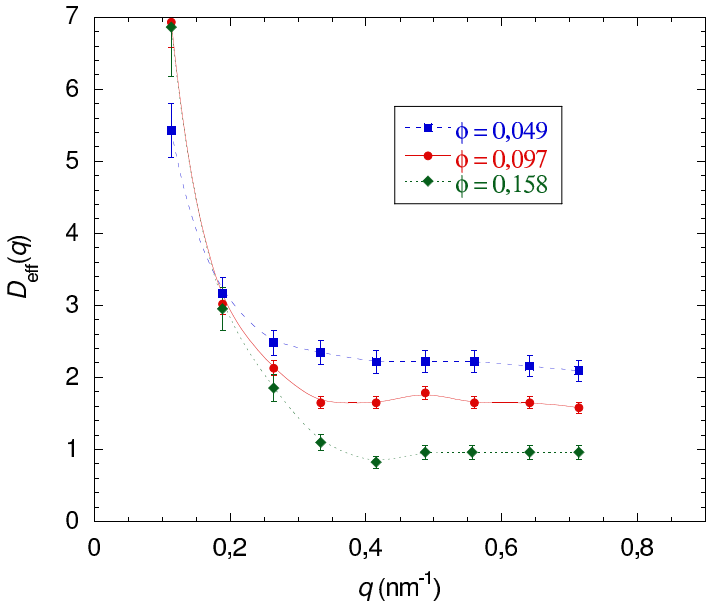

FIG. 8.5 – Coefficients de diffusion effectifs (10^{-11}m$^2 \cdot$ s^{-1}) mesurés en fonction de q. La concentration en citrate de sodium est de 0,03 mol $\cdot$ L^{-1}.

Pour comparer les résultats des simulations aux expériences de diffusion quasiélastique de

neutrons précédentes, nous avons calculé les fonctions intermédiaires de diffusion cohérente et incohérente en utilisant la méthode décrite au chap. 3. Les coefficients de diffusion effectifs sont ensuite déterminés par un ajustement numérique des fonctions obtenues en supposant une relaxation purement diffusive à savoir :

$$\mathcal{F}(\boldsymbol{q},t) = \mathcal{F}(\boldsymbol{q},t=0)\,\mathrm{e}^{-D_{\mathrm{eff}}(q)q^2 t} \tag{8.8}$$

Les résultats obtenus pour deux fractions volumiques d'échantillons de type B sont présentés sur le graphe 8.6.

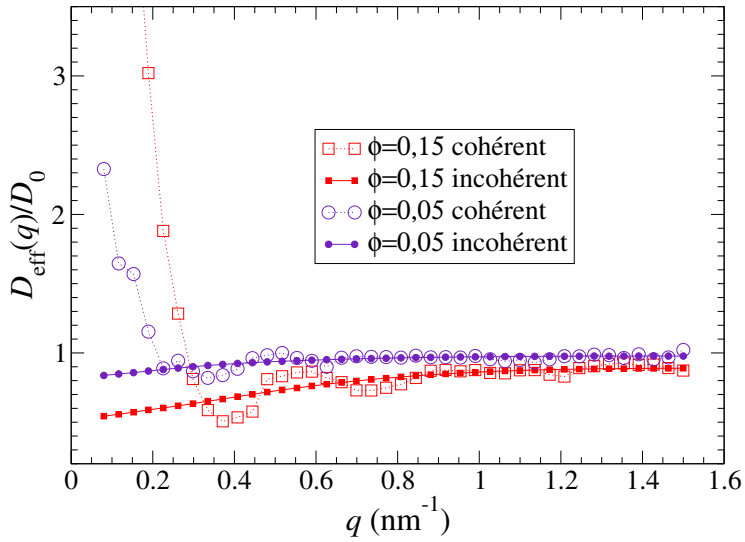

FIG. 8.6 – Coefficients de diffusion effectifs calculés, normalisés par la valeur à dilution infinie en fonction de q. Les traits continus représentent le signal incohérent, les pointillés le signal cohérent.

Le principal intérêt de la simulation réside dans le fait de pouvoir isoler les particules et ainsi de pouvoir calculer les propriétés individuelles comme la fonction intermédiaire de diffusion incohérente et le coefficient de diffusion individuelle associé même s'il n'est pas accessible expérimentalement. On observe une décroissance monotone du coefficient d'autodiffusion quand q diminue. Au fur et à mesure que la particule se déplace et explore la suspension, son mouvement est freiné. Le coefficient de diffusion issu du signal cohérent est quant à lui directement comparable avec les courbes expérimentales.

L'allure générale de l'évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de q est globalement la même pour tous les échantillons mesurés ou simulés :

- Pour les grandes valeurs de q, le coefficient de diffusion tend vers un plateau dont la valeur est proche ou inférieure à la valeur dans la limite infiniment diluée ($D_\circ^{\mathrm{t}}$ =2,0 $10^{-11}\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-1}$).

Ce domaine où seule subsiste la composante individuelle de la fonction intermédiaire de diffusion permet de connaître la dynamique individuelle aux temps courts.
Pour la simulation, le coefficient de diffusion issu du signal cohérent se confond logiquement avec le coefficient d'autodiffusion extrait du signal incohérent. Par ailleurs, les deux sont très proches de la valeur à dilution infinie.

- Pour les valeurs intermédiaires, on s'attend à ce que $D_{\text{eff}}(q)$ passe par une valeur minimale pour la valeur du vecteur de diffusion correspondant au maximum du facteur de structure. À cette échelle, la dynamique d'une particule est soumise à l'influence de ses plus proches voisines qui la freine ; ce phénomène est connu sous l'appellation de *de Gennes narrowing*. Le graphe 8.5 ne fait pas apparaître de façon évidente de tels minima. Il est très probable que la polydispersité des suspensions étudiées ait tendance à aplanir les variations, masquant ainsi le minimum dans l'intervalle d'incertitude expérimental.
  Le coefficient de diffusion effectif calculé oscille autour de la valeur du coefficient d'autodiffusion en reproduisant le motif inversé du facteur de structure avec en particulier le minimum pour le pic de structure évoqué préalablement.
- Ensuite pour des q plus faibles, le coefficient de diffusion effectif remonte brutalement pour tendre vers des valeurs de l'ordre de celles observées par diffusion Rayleigh forcée. Pour mémoire, les valeurs obtenues par cette dernière technique sont respectivement 4,9, 8 et 13,5 $10^{-11}\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les ordres de grandeurs de la première valeur des coefficients de diffusion mesurés par spectrométrie à écho de spin sont cohérents avec ces mesures, mais malheureusement l'incertitude sur ces points est très grande du fait que le système n'a pratiquement pas évolué à cette échelle pour le temps de Fourier considéré.
  Pour la simulation, on retrouve l'effet observé par diffusion Rayleigh forcée : plus l'échantillon est concentré, plus la diffusion collective est rapide. La remontée du coefficient de diffusion se fait pour les mêmes valeurs de vecteur de diffusion pour les résultats expérimentaux et pour la simulation : q =0,25 nm^{-1} pour ϕ =0,05 et q =0,35 nm^{-1} pour ϕ =0,15.

Le coefficient d'autodiffusion calculé par la simulation fait apparaître une diminution sur toute la gamme de q quand la concentration en particules augmente. De même, le coefficient de diffusion calculé correspondant au signal cohérent est également globalement décalé vers les plus faibles valeurs. L'augmentation de la concentration en particules conduit à une meilleure organisation de la suspension qui se traduit par une modification du coefficient de diffusion notamment autour du pic de structure. Ce phénomène n'est pas observé expérimentalement.

La différence notable entre les courbes expérimentales et les résultats de dynamique brownienne, est le faible effet sur les grandes valeurs de q. Pour la simulation, le grand nombre de particules et la fraction volumique élevée excluent l'usage des interactions hydrodynamiques [1]. Le décalage vers les petits coefficients de diffusion dans ce domaine, observé expérimentale-

[1] Un test a été effectué pour $\phi = 0,05$ et 500 particules. La courbe obtenue à partir du signal cohérent s'identifie alors à la courbe de la figure 8.6 mais avec beaucoup plus de bruit. La partie incohérente montre un décalage pour les faibles vecteurs d'onde confirmé par d'autre calculs (*vide infra* FIG. 8.9).

ment, peut être causé par un effet hydrodynamique ou dû à la dynamique de la double couche, bien plus rapide que la diffusion des nanoparticules et négligée dans notre modélisation.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet des interactions via la concentration en citrate de sodium avant d'examiner plus précisément les limites des temps courts et des temps longs pour l'autodiffusion.

Effet des interactions

L'effet des interactions entre particules a été mesuré en comparant les coefficients de diffusion d'échantillons différant par la concentration en citrate de sodium. Un exemple est présenté figure 8.7 pour des fractions volumiques de l'ordre de $\phi = 0{,}10$.

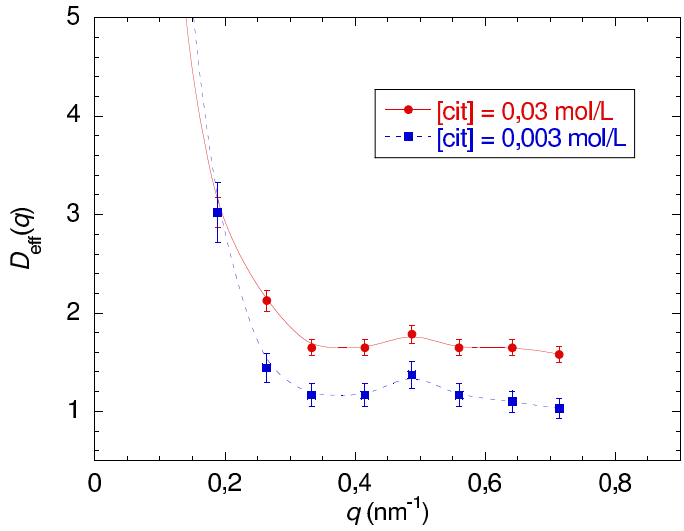

FIG. 8.7 – Coefficients de diffusion effectifs ($10^{-11}\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$) mesurés en fonction de q. La fraction volumique est voisine de $\phi = 0{,}10$ pour les deux échantillons ($\phi = 0,097$ pour [cit]=0,03 mol $\cdot$ L^{-1} et $\phi = 0,103$ pour 0,003 mol $\cdot$ L^{-1}).

L'augmentation des répulsions isotropes conduit à un ralentissement de la dynamique pour des vecteurs de diffusion au delà du pic de structure. L'effet peut être interprété de la façon suivante. L'effet de la fraction volumique peut être interprété comme une diminution de volume de la « cage » accessible à la particule. Désormais, du fait des interactions répulsives contrôlées par la concentration en citrate de sodium, la particule est contrainte à se déplacer dans un volume, imposé par les répulsions, plus petit que le volume réel inoccupé par les particules. Plus ces interactions sont intenses, plus le volume effectif est petit. La diffusion est en conséquence affaiblie par la diminution de ce volume quelle qu'en soit l'origine : gêne stérique réelle ou interactions répulsives.

Analyse à $q \to \infty$: Autodiffusion aux temps courts

Comme expliqué préalablement, la limite $q \to \infty$ permet d'étudier la dynamique individuelle aux temps courts, le signal cohérent s'identifiant avec la contribution individuelle ($j = i$). Les coefficients d'autodiffusion mesurés sont regroupés sur le graphe 8.8.

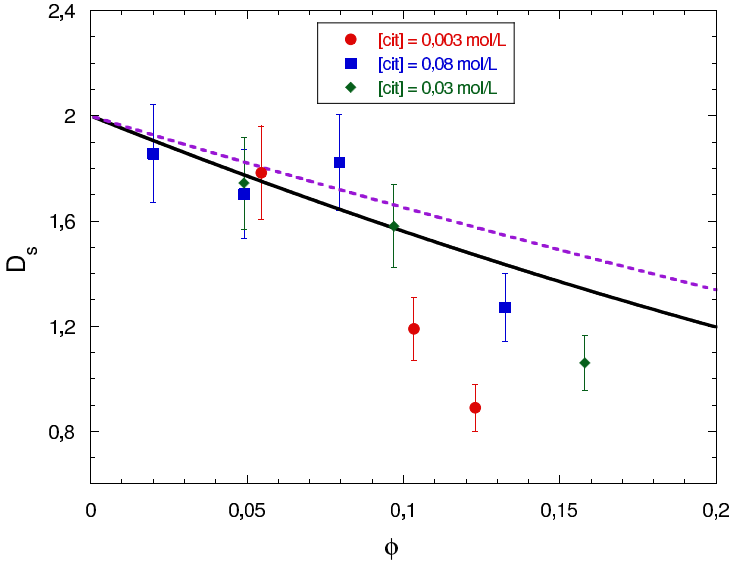

FIG. 8.8 – Variation du coefficient d'autodiffusion aux temps courts avec la fraction volumique mesurée par écho de spin. La courbe continue correspond à $D_t^s = D_\circ^t(1 - 2{,}38\ \phi + 1{,}86\ \phi^2)$, la courbe discontinue à $D_t^s = D_\circ^t(1 - 1{,}83\ \phi + 0{,}88\ \phi^2)$

Expérimentalement, l'effet de la concentration en particules se traduit de la façon suivante : la diffusion individuelle est de plus en plus ralentie avec l'augmentation de la fraction volumique. Cette évolution peut être interprétée de la façon suivante : la « cage » formée par les particules voisines se réduit et empêche la libre diffusion de la particule considérée. Cette décroissance est comparée avec deux modèles théoriques de l'évolution du coefficient d'autodiffusion aux temps courts pour des sphères dures. Le premier développement a été proposé par BEENAKKER [100, 268] :

$$D_t^s = D_\circ^t(1 - 1{,}83\ \phi + 0{,}88\ \phi^2) \tag{8.9}$$

Il tient compte des termes à deux et trois corps. Un autre développement a été suggéré par le même auteur en considérant des corrélations d'ordres supérieurs [188, 268, 269, 270] :

$$D_t^s = D_\circ^t(1 - 2{,}38\ \phi + 1{,}86\ \phi^2) \tag{8.10}$$

Les deux modèles ont été représentés sur la figure 8.8 avec comme valeur initiale la valeur déduite des mesures de diffusion dynamique de lumière (*cf* §8.1). On observe une variation bien décrite par les deux modèles pour des fractions volumiques faibles, mais au delà de $\phi = 0{,}10$ l'effet des interactions devient significatif surtout pour la série pour laquelle les interactions

isotropes sont les plus répulsives. Pour cette dernière, les suspensions sont macroscopiquement très visqueuses et proches de la transition fluide-solide. En effet, pour une concentration en citrate de 0,003 mol $\cdot$ L^{-1}, les phases solides apparaissent dès $\phi \simeq$0,15. L'effet des interactions est d'accentuer la réduction du coefficient de diffusion comme nous l'avons vu au paragraphe précédent.

Autodiffusion aux temps longs

L'autodiffusion aux temps longs n'a pu être mesurée expérimentalement mais est facilement accessible par simulation numérique en utilisant l'écart quadratique moyen, la formule de Kubo associée ou encore la limite $q \to 0$ du coefficient de diffusion déduit de la fonction de diffusion incohérente. Dans un premier temps et dans le but d'étudier l'effet des interactions hydrodynamiques, nous avons simulé un système de 500 particules et calculé le coefficient d'autodiffusion par les deux premières méthodes[2]. Les résultats sont présentés sur la figure 8.9.

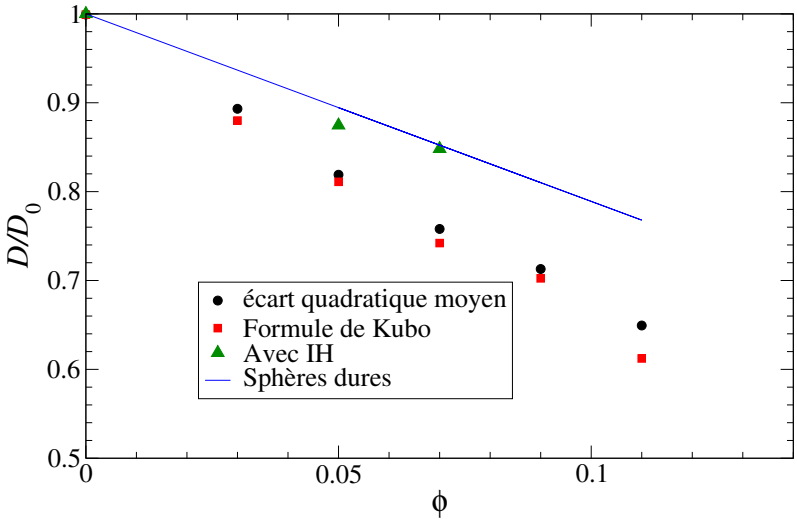

FIG. 8.9 – Coefficients d'autodiffusion aux temps longs calculés, normalisés par la valeur à dilution infinie. La ligne continue correspond au développement à faible fraction volumique pour les sphères dures (*cf* équation 8.11). Les deux méthodes de détermination du coefficient de diffusion donnent des valeurs très comparables pour les simulations avec interactions hydrodynamiques (IH), un seul symbole est donc représenté.

Un bon accord est constaté entre les deux méthodes de détermination du coefficient de diffusion. On observe que l'autodiffusion est freinée par l'augmentation de la fraction volumique,

[2]On verra plus tard, dans une autre cas, que l'étude de la fonction intermédiaire de diffusion incohérente présente un accord satisfaisant avec ces deux méthodes.

le déplacement des particules étant de plus gêné. L'effet des interactions hydrodynamiques, utilisées pour deux concentrations intermédiaires, est d'accélérer la diffusion d'environ 10 à 15 %. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par d'autres simulations de dynamique brownienne [179, 271, 272].

Un développement pour la limite des temps longs, calculé en évaluant un coefficient de friction effectif, a été proposé pour les sphères dures [100, 273] :

$$D_{\mathrm{s}}^{\mathrm{t}} = D_{\mathrm{o}}^{\mathrm{t}}(1 - 2{,}11\ \phi) \tag{8.11}$$

On constate que lorsque les interactions hydrodynamiques sont négligées, les interactions entre particules conduisent à des valeurs notablement inférieures à ce développement mais qu'en présence de celles-ci les valeurs du coefficient d'autodiffusion sont à peine plus faibles. La superposition constatée entre la valeur calculée avec interactions hydrodynamiques pour $\phi = 0{,}07$ et le développement 8.11 est à nuancer, il est en effet probable que pour cette concentration les termes d'ordre supérieur en ϕ du développement ne soient pas négligeables.

8.3.2 Effet d'un champ magnétique extérieur ?

L'effet d'un champ magnétique extérieur sur la dynamique de la suspension a été étudié en utilisant le spectromètre dans sa configuration ferromagnétique (*cf* chap. 4). Le signal est alors réduit de moitié et comme la mesure doit se faire dans les deux directions, parallèle et perpendiculaire au champ magnétique, le temps de comptage est donc multiplié par un facteur quatre. Dans une première série d'expériences, un électroaimant avait été employé pour imposer le champ magnétique. Cependant, il a été constaté que des interférences se produisaient entre l'alimentation de cet électroaimant et les différentes bobines du spectromètre. Les résultats obtenus alors ne sont donc pas fiables. L'expérience a été reproduite en utilisant un aimant permanent qui produisait un champ de 135 kA/m avec une inhomogénéité maximale de 1 %. De plus, la validité des mesures a été vérifiée au moyen d'un échantillon inélastique non-magnétique, à savoir une solution de micelles de dodécylesufate de sodium. Pour les ferrofluides étudiés, le résultat obtenu est présenté sur la figure 8.10.

Étant donnée la forte anisotropie constatée sur la structure des suspensions en présence d'un champ magnétique (*cf* chap. 7), une anisotropie de diffusion était attendue. Néanmoins, cet effet, s'il existe, semble faible au regard de la barre d'erreur expérimentale. Ceci est d'autant plus étonnant qu'à une échelle de taille supérieure, la diffusion Rayleigh forcée montre une anisotropie marquée de la diffusion collective.

Une étude parallèle a été menée en employant l'algorithme de dynamique brownienne. La dynamique translationnelle dans les directions parallèle (z) et perpendiculaire (xy) a été analysée. Les calculs ont été effectués en considérant $N_{\mathrm{p}} = 1000$ particules en champ nul et sous un champ de $H = 790$ kA/m pour les fractions volumiques suivantes : 0,03, 0,05, 0,07, 0,10 et 0,15. Les composantes parallèle et perpendiculaire ont été séparées pour le calculs des coefficients de

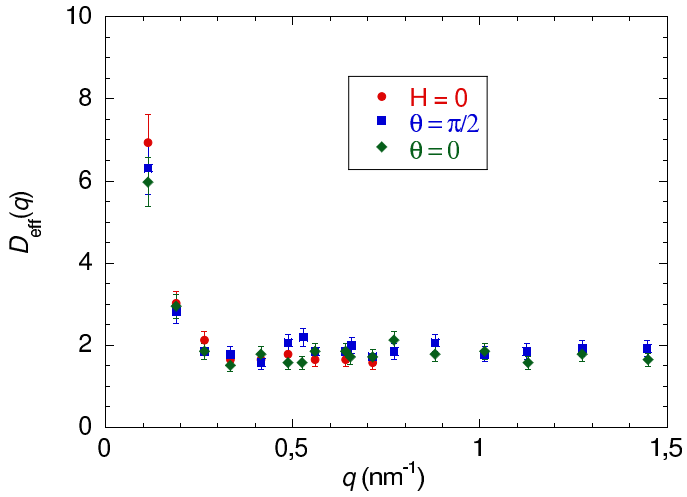

FIG. 8.10 – Effet d'un champ extérieur sur le coefficient de diffusion effectif mesuré (ϕ = 0,097 [cit]=0,03 mol $\cdot$ L^{-1}).

diffusion. Par exemple, pour les écarts quadratiques moyens :

$$D^{t}_{\parallel}(t) = \lim_{t\to\infty} \frac{\left\langle |\boldsymbol{r}_{\parallel}(t) - \boldsymbol{r}_{\parallel}(0)|^2 \right\rangle}{2t} \text{ avec } r_{\parallel} = z \tag{8.12}$$

$$D^{t}_{\perp}(t) = \lim_{t\to\infty} \frac{\left\langle |\boldsymbol{r}_{\perp}(t) - \boldsymbol{r}_{\perp}(0)|^2 \right\rangle}{4t} \text{ avec } r_{\perp} = \sqrt{x^2 + y^2} \tag{8.13}$$

Les coefficients de diffusion issus de l'analyse des fonctions intermédiaires de diffusion anisotropes sont présentés sur la figure 8.11 pour ϕ = 0,10. Ils sont représentatifs des résultats obtenus pour toute la série de systèmes simulés.

Les fonctions intermédiaires de diffusion cohérente anisotropes sont beaucoup plus bruitées (*cf* FIG. 8.11 *Haut*) car pour une même valeur de q il y a beaucoup moins de vecteurs correspondant, d'où une statistique plus mauvaise. L'effet d'un champ extérieur est tout de même décelable (*cf* FIG. 8.11 *Bas*). La seule différence manifeste se trouve dans la région des vecteurs de diffusion faibles. Le coefficient de diffusion issu du signal cohérent subit l'anisotropie du facteur de structure : la dynamique est plus atténuée dans la direction perpendiculaire au champ ($\theta = \pi/2$) que dans la direction parallèle ($\theta = 0$).

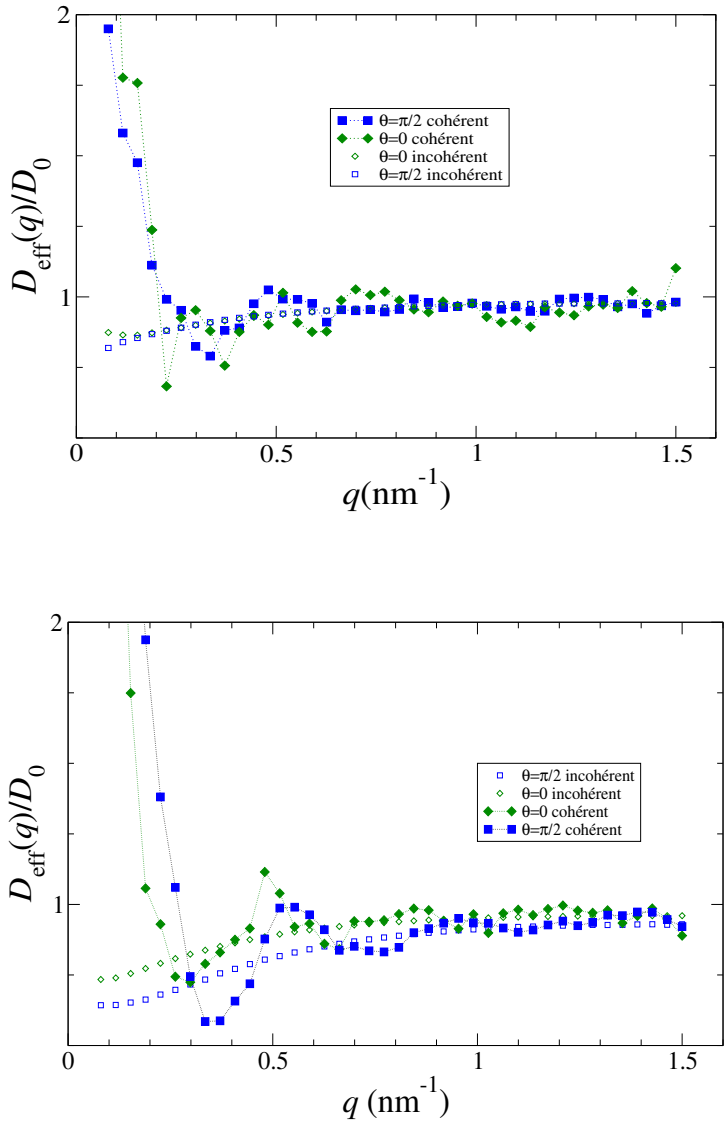

FIG. 8.11 – Coefficients de diffusion effectif anisotropes calculés normalisés par la valeur à dilution infinie pour $\phi = 0{,}10$. *Haut :* $\boldsymbol{H} = 0\hat{z}$, θ est l'angle entre le vecteur de diffusion et le champ appliqué. *Bas :* $\boldsymbol{H} = H\hat{z}$, avec $H = 790$ kA/m.

Le coefficient d'autodiffusion est également significativement modifié pour des distances assez grandes (des q suffisamment faibles). L'autodiffusion aux temps longs a été également étudié en utilisant l'écart quadratique moyen et la formule de Kubo au niveau Smoluchowski ; les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus dans la limite $q \to 0$ à partir de la fonction intermédiaire de diffusion incohérente. Ils sont regroupés sur la figure 8.12

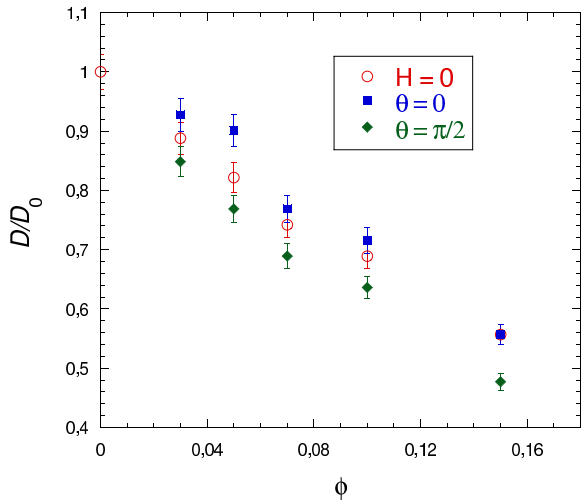

FIG. 8.12 – Coefficients d'autodiffusion aux temps longs sous champ calculés, normalisés par la valeur à dilution infinie en fonction de la fraction volumique obtenus par dynamique brownienne.

On observe que l'écart entre les deux directions du champ pour coefficient d'autodiffusion aux temps longs ne dépend pas significativement de la fraction volumique.

Une étude analogue de la dépendance en champ des coefficients d'autodiffusion aux temps courts a été effectuée en analysant la limite $q \to \infty$ du coefficient de diffusion effectif calculé. La différence est alors beaucoup plus faible mais semble être systématique pour les suspensions plus concentrées comme l'atteste la figure 8.13 ci-après.

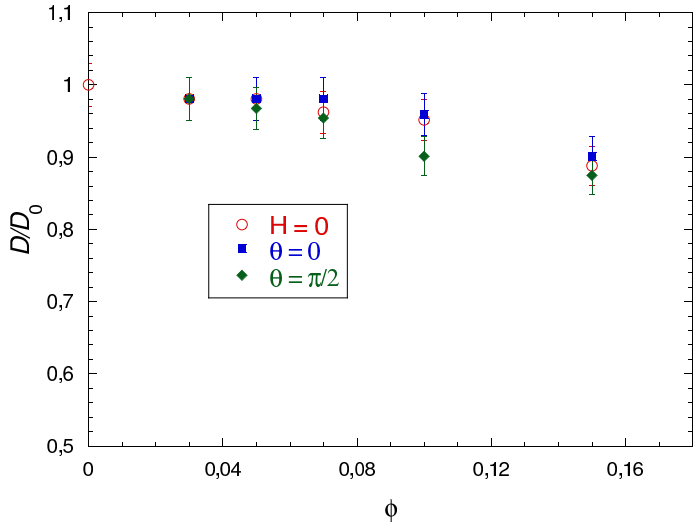

FIG. 8.13 – Coefficients d'autodiffusion aux temps courts sous champ calculés, normalisés par la valeur à dilution infinie en fonction de la fraction volumique.

Le décalage entre les deux directions de diffusion semble donc déjà être présent aux temps

courts mais dans une plus faible mesure. On retrouve également l'effet des interactions sur la modification du coefficient de diffusion aux temps courts observé expérimentalement, à savoir une diminution de la diffusion. Ce dernier effet est nettement plus faible que l'effet constaté par l'expérience de spectrométrie à écho de spin de neutrons.

Les processus de diffusion translationnelle ont été caractérisés à plusieurs échelles de distances et de temps. L'effet des interactions a été mis en évidence expérimentalement et conforté par les résultats de simulation numérique. L'effet d'un champ magnétique extérieur, comme suggéré par Gazeau *et coll.* [55], conduit à une accélération de la diffusion dans la direction parallèle et un ralentissement dans l'autre direction. Cette tendance a été mise en évidence expérimentalement pour la diffusion collective de gradient par la technique de diffusion Rayleigh forcée et a pu être interprétée quantitativement au moyen d'un modèle de type champ moyen.
À l'échelle locale, l'anisotropie de la diffusion n'a pu être confirmée expérimentalement principalement à cause de la polydispersité des échantillons. La simulation numérique a permis une évaluation de cet effet, pour les diffusions individuelle et collective. Le coefficient de diffusion déduit de la fonction intermédiaire de diffusion cohérente montre une dépendance marquée vis-à-vis de la structure, ainsi l'effet du champ sur la diffusion est principalement dû à la modification de la structure anisotrope. Pour l'autodiffusion, l'effet est notable surtout pour le régime des temps longs, pour lesquels la particule a exploré suffisamment la structure pour que l'effet de l'anisotropie soit conséquent.
L'étude des phénomènes de transport est actuellement complétée par A. Bourdon et G. Demouchy avec la mesure du coefficient Soret S_T, accessible par la technique de diffusion Rayleigh forcée.

Chapitre 9

Dynamique rotationnelle

Sommaire

9.1 Diffusion rotationnelle en l'absence de champ extérieur 135

9.2 Relaxation après orientation par un champ appliqué 138

9.2.1 Détermination expérimentale : relaxation de biréfringence magnéto-optique 138

9.2.2 Étude de la région fluide 140

9.2.3 Sonde d'une transition vitreuse colloïdale 147

L'étude de la dynamique rotationnelle des ferrofluides peut être envisagée par deux approches complémentaires. La première est l'examen de la diffusion rotationnelle des particules dipolaires à l'équilibre et notamment l'évaluation de l'influence des paramètres physico-chimiques sur la diffusion. En particulier, la compréhension du rôle des interactions dipolaires, spécifiques des ferrofluides, sur cette dynamique est particulièrement critique pour d'éventuelles applications. Cependant les techniques d'équilibre reposent sur la mesure de fluctuations dont l'amplitude n'est pas toujours aisément mesurable. Une autre approche, réservée aux systèmes dipolaires, est la possibilité de les orienter par l'application d'un champ extérieur. L'étude de la dynamique d'orientation, ou de relaxation une fois le champ appliqué éteint, à l'aide de grandeurs mesurables comme l'aimantation et la biréfringence permet également d'accéder aux propriétés rotationnelles. Nous allons successivement examiner ces deux approches complémentaires dans les paragraphes qui suivent.

9.1 Diffusion rotationnelle en l'absence de champ extérieur

Expérimentalement, l'accès à cette information repose essentiellement sur la technique de diffusion de lumière dépolarisée. Cependant comme nous l'avons préalablement signalé (*cf* chap. 4) aucun signal n'a pu être exploité pour le système d'étude. Les résultats de ce paragraphe seront donc uniquement issus des simulations numériques.

L'étude des propriétés rotationnelles se fait à l'aide des fonctions de corrélations $C_\ell(t)$ présentées au chap. 3, l'aimantation et la biréfringence correspondant respectivement à C_1 et C_2.

En particulier, il est possible d'étudier le comportement aux temps longs de ces fonctions en évaluant les temps de relaxation comme les intégrales de ces fonctions de corrélations [110] :

$$\tau_\ell = \int_0^\infty C_\ell(t)\,\mathrm{d}t, \tag{9.1}$$

Pour des systèmes idéaux sans interactions, on retrouve les lois de Debye [274] et de Perrin [250, 251] :

$$\tau_1 = \frac{1}{2D_0^{\mathrm{r}}} \tag{9.2}$$

$$\tau_2 = \frac{1}{6D_0^{\mathrm{r}}} \tag{9.3}$$

Il est également possible de calculer les fonctions de corrélation collective comme la fonction de corrélation de l'aimantation totale du système [29] :

$$C_M = \langle \boldsymbol{M}(t) \cdot \boldsymbol{M}(0) \rangle \tag{9.4}$$

Pour des systèmes présentant de faibles corrélations d'orientation entre particules, pour des dispersions diluées par exemple, C_M est directement proportionnel à C_1 et suit la loi de Debye.

Les calculs consistent en 5 microsecondes (50000 pas) d'équilibration suivis de 30 microsecondes environ d'accumulation de données pour lesquelles les fonctions de corrélations sont calculées. Les paramètres utilisés sont les mêmes que pour l'étude de la structure (*cf* chap. 7), les fractions volumiques varient de $\phi = 0{,}01$ à $\phi = 0{,}19$. Les interactions hydrodynamiques sont prises en considération pour les fractions volumiques comprises entre $\phi = 0{,}03$ et $\phi = 0{,}07$, l'approximation à deux corps n'étant plus valide pour des systèmes plus concentrés. La figure 9.1 regroupe les résultats obtenus pour deux de ces échantillons, le premier modérément concentré ($\phi = 0{,}07$) pour lequel l'effet des interactions hydrodynamiques (IH) est examiné, et le second assez concentré ($\phi = 0{,}19$).

Pour toutes les fractions volumiques, les deux temps de relaxation caractéristiques ne peuvent être différenciés des temps de Debye et de Perrin calculés à partir des paramètres de la simulation ($\tau_{\mathrm{mag}} = 0{,}75$ µs and $\tau_{\mathrm{bir}} = 0{,}25$ µs) même si les suspensions étudiées ne sont pas du tout diluées. De même, dans la limite au temps courts, les décroissances initiales ne permettent pas de discerner une variation du coefficient de diffusion avec la fraction volumique. L'effet des interactions hydrodynamiques semble également être trop faible pour provoquer une modification notable du temps de relaxation.
En outre, dans tous les cas de figures, le rapport signal sur bruit de la fonction de corrélation de l'aimantation totale C_M (*cf* équation 9.4) est trop faible pour être exploitable.

Il semble donc que, pour le système d'étude, les interactions dipolaires entre particules sont trop peu intenses pour modifier de façon significative la diffusion rotationnelle du système. Le paramètre de couplage dipolaire pour les suspensions simulées est $\gamma/\phi = 34$ soit $\mu^{*2} = 1{,}43$. Des calculs théoriques [120] ont montré que pour des valeurs semblables du paramètre μ^{*2} le

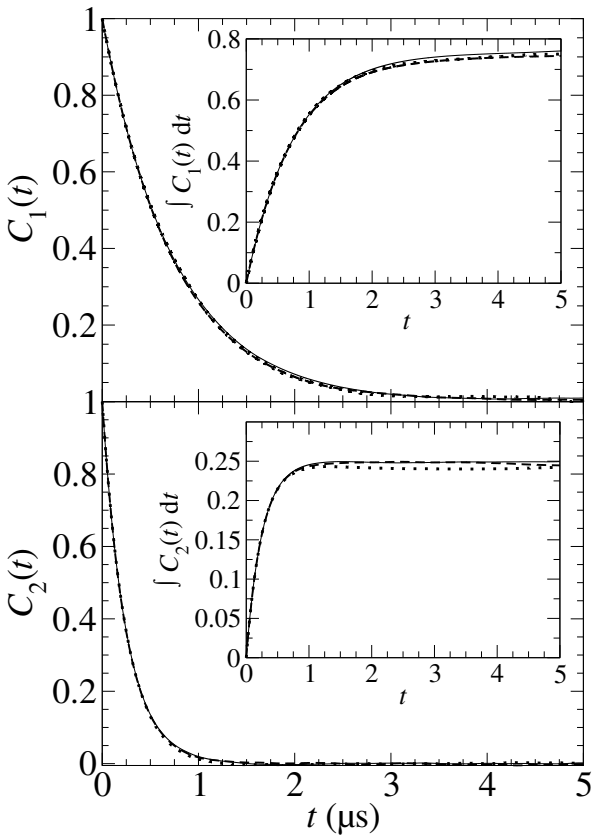

FIG. 9.1 – Fonctions de corrélations correspondant à l'aimantation ($C_1(t)$) et à la biréfringence ($C_2(t)$) obtenues par simulation de dynamique brownienne sans champ extérieur pour deux fractions volumiques : $\phi = 0{,}19$ (lignes continues) and $\phi = 0{,}07$ (lignes pointillées : sans IH, lignes discontinues : avec IH.)

coefficient d'autodiffusion rotationnelle de ferrofluides concentrés était diminué notablement par rapport à sa valeur dans la limite infiniment diluée. Toutefois, les particules étaient considérées comme des sphères dures, et dans la présente étude la répulsion isotrope domine largement l'interaction dipolaire, maintenant les particules éloignées les unes des autres et limitant l'intensité des interactions dipolaires qui varie comme $\bar{r}^{-3}$. En effet, si on prend comme diamètre équivalent sphère dure la distance du maximum de la fonction de distribution radiale $g(r)$ (par exemple 18 nm pour $\phi = 0{,}19$), on a alors au maximum une valeur de $\mu^{*2} = 0{,}54$. Cette valeur peut expliquer pourquoi aucun écart par rapport aux lois idéales n'est observé pour les suspensions simulées. En outre, une étude plus récente [121] pour $\phi = 0{,}20$ et $\mu^{*2} = 1{,}5$ montre des effets faibles de l'ordre de 1-2 % sur le coefficient de diffusion rotationnelle aux temps courts et un écart de 0, 1 % sur le coefficient d'autodiffusion.

Par ailleurs, l'effet des interactions hydrodynamiques sur la diffusion rotationnelle des sphères dures a été évalué par R. B. JONES pour la diffusion aux temps courts [176] et aux temps longs [275]. Dans le premier cas, le développement suivant est obtenu :

$$D^{\mathrm{r}} = D^{\mathrm{r}}_{\circ}(1 + 0{,}63\,\phi) \tag{9.5}$$

Pour la limite des temps longs, le développement sur des temps de relaxation τ_ℓ est le suivant :

$$\frac{1}{\tau_\ell} = D_\circ^r \ell(\ell+1)(1-0{,}67\,\phi) \tag{9.6}$$

Dans ces deux derniers cas, pour la fraction volumique maximale à laquelle les interactions hydrodynamiques ont pu être appliquées, à savoir $\phi = 0{,}07$, le faible effet attendu est très proche de l'erreur numérique constatée.

Le paramètre de couplage dipolaire semble donc être trop faible dans les systèmes considérés pour mesurer un quelconque effet dans les suspensions à l'équilibre. Dans la suite, nous allons en conséquence nous intéresser à décrire les relaxations de l'orientation globale de l'échantillon après l'application d'un champ extérieur et principalement la biréfringence, accessible expérimentalement. Cette étude sera complétée par une étude numérique utilisant une nouvelle procédure de simulation hors d'équilibre pour reproduire le mieux possible le mode opératoire expérimental.

9.2 Relaxation après orientation par un champ appliqué

Ce paragraphe repose principalement sur les mesures de relaxation de biréfringence magnéto-optique. Cette technique possède l'avantage conséquent de présenter une large gamme de concentrations en particules pour lesquelles les expériences sont possibles de $\phi = 0{,}01$ jusqu'aux phases solides les plus concentrées actuellement synthétisées $\phi \simeq 0{,}40$. La forte absorption de l'échantillon peut en effet être facilement compensée en jouant sur l'épaisseur de l'échantillon qui varie de 10 mm à 10 µm. Cette flexibilité fait de cette technique un outil de choix pour étudier non seulement la modification de la dynamique de suspensions dans la région fluide du diagramme de phase, mais également pour sonder la transition fluide-solide. Nous aborderons quelques résultats préliminaires pour illustrer le propos précédent avant d'aborder l'étude de la zone fluide pour laquelle une comparaison avec des résultats de dynamique brownienne sera proposée. Enfin, le domaine des suspensions très concentrées et des verres colloïdaux concluera ce chapitre.

9.2.1 Détermination expérimentale : relaxation de biréfringence magnéto-optique

Jusqu'à présent, dans la description des expériences de biréfringence magnéto-optique (*cf* chap. 6), seul le cas idéal de la loi de Perrin avait été considéré. Expérimentalement, ce cas exceptionnel peut être observé pour des suspensions diluées et monodisperses, pour lesquelles une relaxation purement exponentielle est constatée. La figure 9.2 correspond à ce cas et montre l'évolution du logarithme népérien de l'intensité optique normalisée en fonction du temps. On constate que la loi de Perrin est observée sur plusieurs décades.

Cependant, le temps de relaxation varie fortement avec le diamètre des particules. Dans les échantillons usuels pour lesquels on privilégie un compromis entre la quantité d'échantillon et

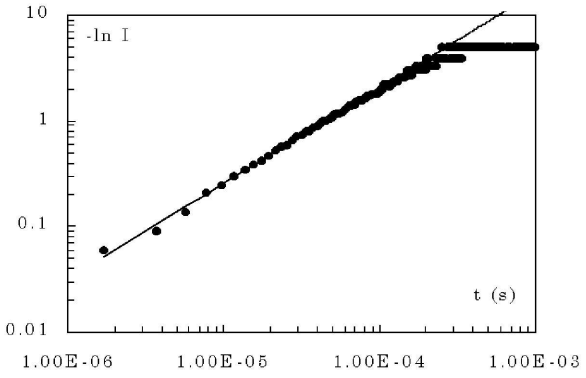

FIG. 9.2 – Relaxation exponentielle pour un échantillon monodisperse.

la monodispersité, la polydispersité résiduelle suffit à déformer la courbe de relaxation. L'effet de la polydispersité est le suivant : la distribution de temps correspondant à la distribution de tailles favorise les plus grosses particules d'autant plus que le champ imposé est faible [276]. Par conséquent, le temps moyen de relaxation mesuré est plus long que le temps correspondant à la taille moyenne des particules issue de l'aimantation. Ainsi le temps moyen mesuré pour les échantillons B et une fraction volumique de $\phi = 0,01$ est de 5 microsecondes soit un diamètre hydrodynamique correspondant de $d_{\mathrm{h}} = 19$ nm. Le résultat est du même ordre de grandeur que celui extrait des mesures de diffusion de lumière dynamique.

L'effet de la distribution des temps peut être approché par la modification de l'exponentielle simple en une exponentielle étirée ou fonction de Kolhraush-William-Watts souvent utilisée dans les systèmes à dynamique lente [277] :

$$f(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha}\right) \tag{9.7}$$

Dans ce cas, τ représente un temps moyen et α donne une idée de la distribution des temps de relaxation. En utilisant des approximations assez importantes, il est possible d'en déduire une distribution en taille [243].

Les expériences ont été menées sur les échantillons de type A (*cf* TAB. 2.1) de fractions volumiques variables avec deux concentrations en citrate de sodium 0,03 et 0,003 mol $\cdot$ L^{-1}. Les courbes de relaxation pour la première des deux séries sont représentées sur la figure 9.3.

Lors de l'augmentation de la fraction volumique, on s'aperçoit que la relaxation devient de plus en plus lente puis dans un deuxième temps ce ralentissement devient extrêmement violent. La première partie correspond à la phase fluide du diagramme de phase que nous allons examiner dans un premier temps, la seconde à la transition de phase fluide-solide, ou plus exactement à une transition vers un verre colloidal qui fera l'objet de la section suivante.

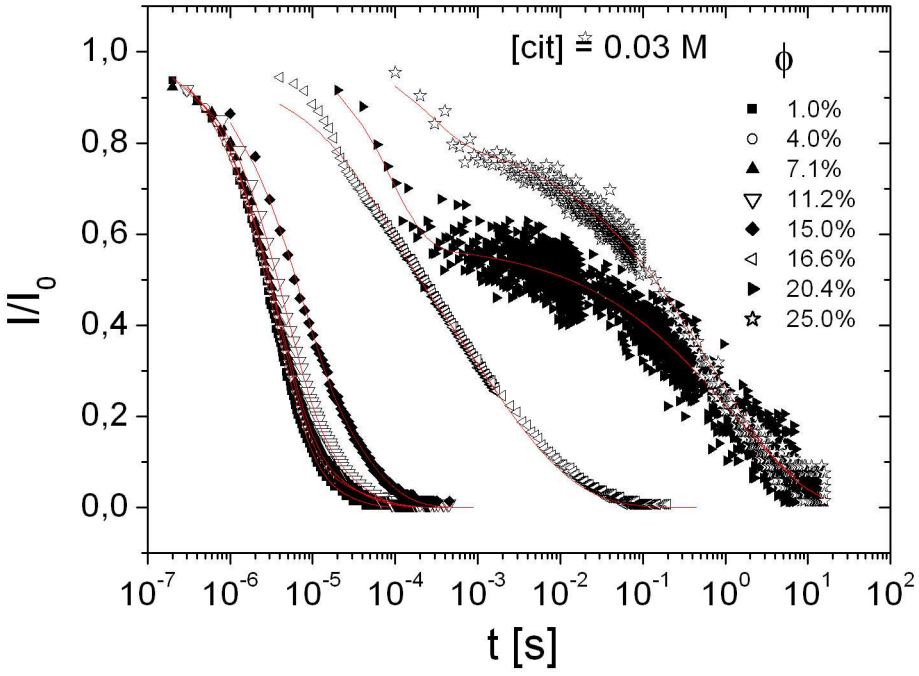

FIG. 9.3 – Effet de la fraction volumique sur la relaxation de la biréfringence magnéto-optique (échantillon A, [cit]=0,03 mol $\cdot$ L^{-1}).

9.2.2 Étude de la région fluide

Pour interpréter l'évolution du temps de relaxation de la biréfringence dans cet intervalle de concentration, nous avons développé une procédure de simulation de dynamique brownienne hors d'équilibre qui reproduit le mode opératoire expérimental. Ce type de simulations a déjà été utilisé récemment pour divers systèmes [278, 279, 280, 281] . Des simulations sous un champ extérieur $\boldsymbol{H}_\circ$ sont effectuées, puis le champ extérieur est supprimé. La relaxation de l'orientation des particules est suivie par le calcul des valeurs instantanées de l'aimantation et de la biréfringence.

Mise en œuvre

Pour obtenir un rapport signal sur bruit acceptable, la procédure précédente est répétée 40 fois, c'est-à-dire que pour chaque jeu de paramètres $(\phi, \boldsymbol{H}_\circ, N_\mathrm{p})$, 40 configurations indépendantes sont extraites d'une trajectoire de 200 µs. Une configuration est obtenue toutes les 5 µs, temps supérieur aux temps de relaxations structurales (*cf* chap. 1) garantissant l'indépendance des configurations les unes par rapport aux autres. Ensuite le champ extérieur est coupé et, du fait du mouvement brownien, l'orientation globale de la suspension relaxe. Les courbes

de relaxation de la biréfringence et de l'aimantation sont moyennées sur les 40 relaxations avant exploitation. Les mêmes systèmes pour lesquels la diffusion rotationnelle à l'équilibre a été examinée ont été simulés en suivant la procédure précédente : de $\phi = 0{,}01$ à $\phi = 0{,}19$ tous les 0,02 sans interactions hydrodynamiques et les trois fractions volumiques suivantes avec interactions hydrodynamiques : $\phi = 0{,}03, 0{,}05, 0{,}07$.
Expérimentalement, le champ initial $H_\circ$ varie entre 2 et 7,9 kA/m soit pour l'échantillon B $\xi = \mu_\circ \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H}/k_\mathrm{B}T = 0{,}87$ pour la plus grande valeur. Les valeurs d'aimantation et de biréfringence réduites si les interactions entre particules sont négligées sont alors $\mathcal{L}_1(\xi) = 0{,}28$ and $\mathcal{L}_2(\xi) = 0{,}047$, comparables aux valeurs expérimentales.

L'évolution temporelle de l'aimantation et de la biréfringence après la coupure du champ extérieur est représentée sur le graphe 6.5 au chapitre 6 pour $\phi = 0{,}11$ et $H_\circ = 7{,}9\mathrm{kA} \cdot \mathrm{m}^{-1}$. La figure 9.4 ci-après regroupe les relaxations simulées pour une série de fractions volumiques.

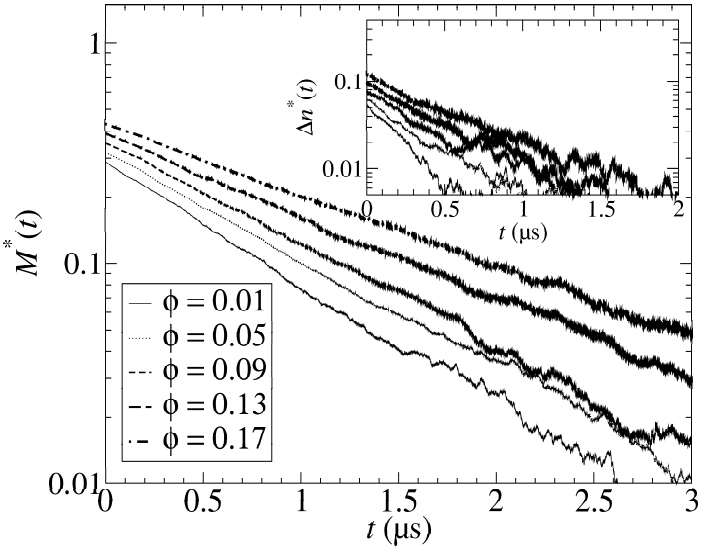

FIG. 9.4 – Aimantation et biréfringence des ferrofluides en fonction du temps après suppression du champ magnétique extérieur obtenus par simulations de dynamique brownienne hors d'équilibre sans interactions hydrodynamiques. L'intensité initiale du champ est de 7,9 kA.m^{-1}.

Analyse des relaxations

La décroissance des deux grandeurs est purement exponentielle pour toutes les fractions volumiques examinées. Une meilleure statistique est observée pour l'aimantation que pour la biréfringence, le second signal étant plus faible : $\mathcal{L}_1(\xi) \sim \frac{\xi}{3}$ et $\mathcal{L}_2(\xi) \sim \frac{\xi^2}{15}$. On remarque également que les courbes sont translatées vers les plus grandes valeurs lorsque la fraction volumique augmente. Ce décalage montre l'écart par rapport aux lois idéales de Langevin, pour lesquelles la biréfringence et l'aimantation sont indépendantes de la fraction volumique. Cependant dans le cas présent, les particules étant partiellement alignées dans le champ, les interactions entre

particules ne sont plus négligeables. Leur influence peut être évaluée à l'aide du modèle du champ moyen développé au § 7.2.1. Pour vérifier le modèle, les valeurs initiales des courbes de la figure 9.4 sont reportées sur la figure 9.5 et, pour comparaison, $\mathcal{L}_1(\xi_{\text{eff}})$ et $\mathcal{L}_2(\xi_{\text{eff}})$ où ξ_{eff} est issu de l'équation implicite 7.4.

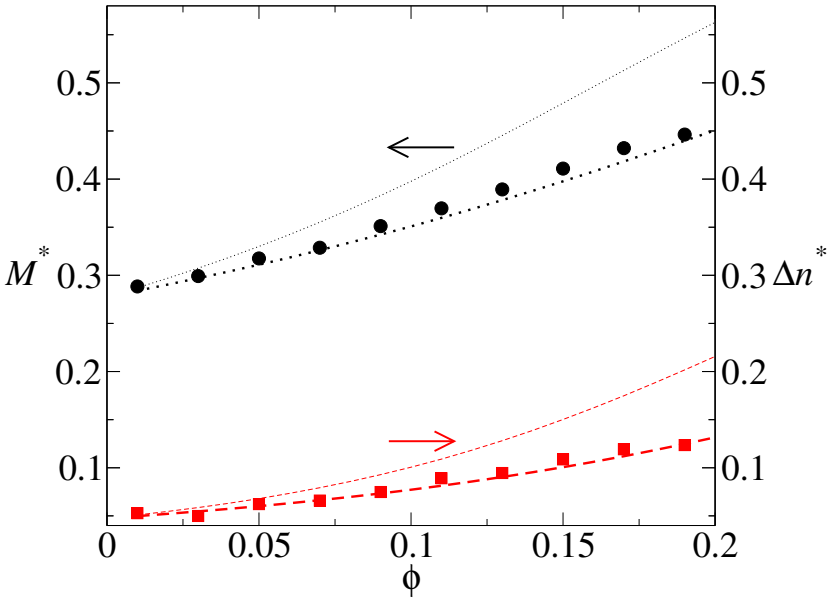

FIG. 9.5 – Aimantation (cercles) et biréfringence (carrés) pour un champ magnétique extérieur de $H_\circ$ =7,9 kA.m^{-1} en fonction de la fraction volumique comparées aux valeurs obtenues par l'équation auto-cohérente pour deux valeurs du paramètres λ : 0,22 (lignes épaisses) et 0,33 (lignes fines).

Un accord appréciable est constaté pour la valeur $\lambda = 0{,}22$ comme préalablement (*cf* §7.2.1), la valeur 0,33 montrant un écart significatif pour les hautes fractions volumiques, pour lesquelles l'effet des interactions est surestimé. On observe donc que la biréfringence et l'aimantation sont augmentées du fait des interactions, ces dernières s'accroissant avec la fraction volumique.
L'amplitude de ce phénomène coopératif pourrait expliquer pourquoi l'étude des fonctions de corrélation à l'équilibre n'est pas toujours suffisante pour comprendre l'évolution du temps de relaxation. En effet , à l'équilibre il existe, à l'échelle de la particule, un ordre orientationel uniquement pour des valeurs importantes du paramètre du couplage dipolaire [282, 121], ce paramètre étant trop faible dans notre système d'étude.

Les temps de relaxation sont calculés par ajustement de la courbe simulée à l'aide d'une simple exponentielle décroissante et reportés sur le graphe 9.6.

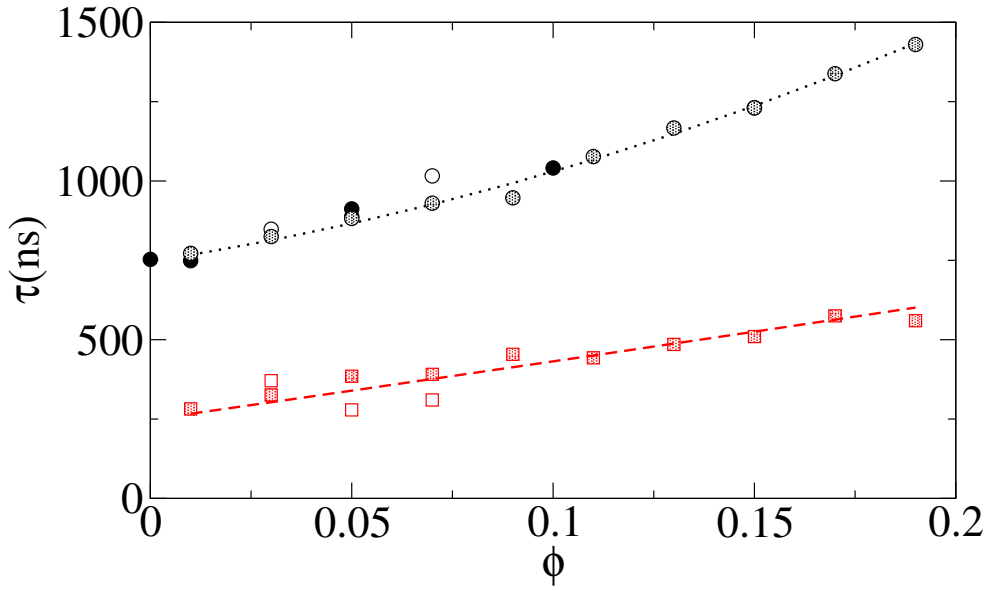

FIG. 9.6 – Temps de relaxation de l'aimantation (cercles) et de la biréfringence (carrés) en fonction de la fraction volumique. Les symboles pleins correspondent à des simulations avec $N_p = 1000$. Tous les autres symboles à $N_p = 500$ particules, les grisés aux simulations sans interactions hydrodynamiques (IH), les évidés en présence d'IH. L'intensité du champ magnétique extérieur est de $H_\circ$ =7,9 kA.m^{-1}. La valeur reportée en $\phi = 0$ pour l'aimantation représente le résultat d'une simulation avec $\phi = 0{,}10$, $N_p = 1000$ et $\mu = 0$.

On observe que le temps de relaxation augmente avec la fraction volumique. Pour vérifier que les interactions dipolaires sont à l'origine de ce ralentissement, une simulation test est effectuée avec $\phi = 0,10$ mais en supprimant l'interaction dipolaire lors de la relaxation ($\mu = 0$) ; la valeur correspondante est reportée sur le graphe 9.6 en $\phi = 0$ et est comme attendu très proche de la valeur idéale de Debye. Le nombre de particules, initialement fixé à 1000 pour des raisons de précision numérique sur les résultats, a été réduit à 500 pour économiser le temps de calcul, particulièrement en présence des interactions hydrodynamiques. Dans ce dernier cas, le calcul des 40 relaxations pour 500 particules exige 21 jours sur une plateforme dotée de deux processeurs IBM G5 à 2 GHz. Les résultats obtenus sont très proches pour les deux nombres de particules employés. L'incertitude sur les résultats obtenus a été calculée en considérant l'erreur standard sur 40 relaxations, soit environ 5 % pour l'aimantation et plutôt 10 % pour la biréfringence. Cette erreur non négligeable est principalement due à la faiblesse du signal mesuré, et en particulier du faible champ magnétique utilisé. Malgré cette incertitude, l'effet de la fraction volumique est manifeste, un facteur deux est observé entre la limite infiniment diluée et la

suspension la plus concentrée $\phi = 0{,}19$. Au contraire, l'effet des interactions hydrodynamiques semble être plus faible que l'incertitude, aucune influence nette ne pouvant être constatée à la vue des résultats. Pour examiner plus avant cet éventuel effet en maximisant le rapport signal sur bruit, nous avons décidé d'augmenter la valeur du champ initial. Auparavant nous devons étudier l'effet du champ magnétique initial sur les temps de relaxation mesurés.

Influence du champ initial

L'évolution du temps de relaxation en fonction du champ initial est représentée sur le graphe 9.7 pour une fraction volumique $\phi = 0{,}05$.

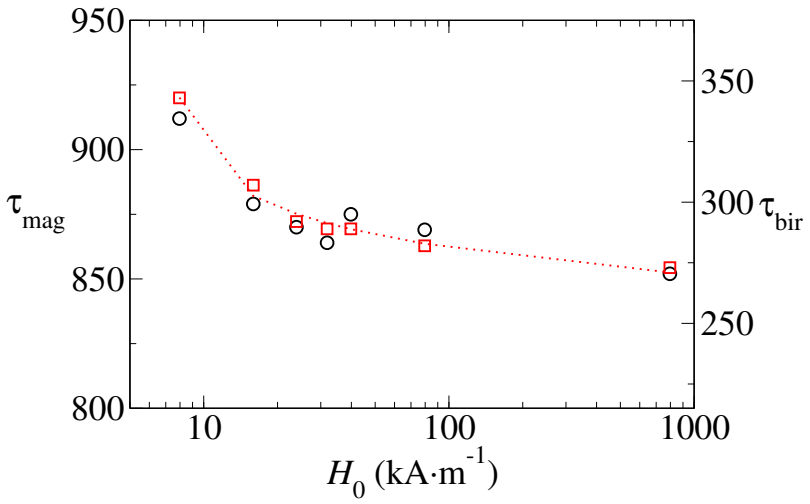

FIG. 9.7 – Temps de relaxation de l'aimantation (cercles) et de la biréfringence (carrés) en fonction du champ initial imposé pour une fraction volumique de $\phi = 0,05$.

On observe que les deux temps de relaxation décroissent faiblement avec l'amplitude du champ appliqué. Dans les deux cas l'amplitude de l'effet constaté, un peu moins de 10 % pour l'aimantation et 20 % pour la biréfringence, est plus grande que l'erreur numérique. L'origine de cette évolution reste incomprise même si le plateau vers lequel les deux temps tendent à haut champ est prévisible, les deux grandeurs étant saturées pour les champs considérés, toutes les particules étant orientées dans la direction du champ.

Analyse des différentes contributions au ralentissement

La nouvelle valeur de champ initial choisie est $H_\circ = 79$ kA/m, compromis entre les champs faibles utilisés expérimentalement et un rapport signal sur bruit convenable. Les relaxations sont alors calculées pour les trois fractions volumiques modérées (ϕ =0,03, 0,05 et 0,07), pour

lesquelles l'approximation à deux corps dans le calcul des interactions hydrodynamiques est pertinente. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 9.8.

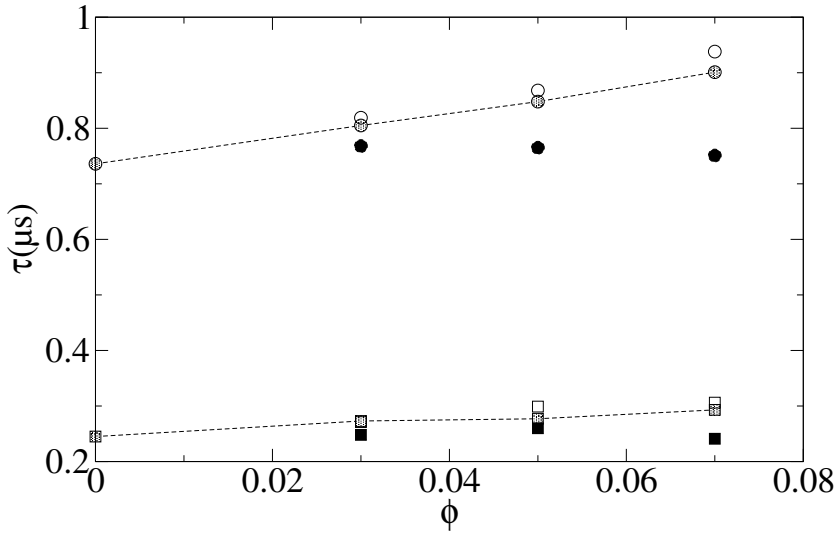

FIG. 9.8 – Temps de relaxation de l'aimantation (cercles) et de la biréfringence (carrés) en fonction de la fraction volumique pour $N_p = 500$ et $H_\circ = 79\,\mathrm{kA \cdot m^{-1}}$. Les symboles évidés représentent les simulations avec IH et les grisés sans IH. Les symboles pleins correspondent à des simulations avec IH et $\mu = 0$. Les valeurs à $\phi = 0$ correspondent à $\phi = 0,07$ et $\mu = 0$.

L'erreur standard pour ce champ initial est désormais inférieure à 1,5 % pour la biréfringence et l'aimantation. Comme on peut le constater FIG. 9.8, la variation observée dans cette configuration est similaire à celle mesurée pour $H_\circ = 7.9$ kA/m. L'effet des interactions hydrodynamiques est faible mais peut être isolé : elles augmentent le temps de relaxation.

Pour mieux distinguer chacun des effets, des simulations complémentaires ont été accomplies. D'abord, l'effet des interactions hydrodynamiques seules a été examiné en supprimant les interactions dipolaires entre particules lors de la relaxation. Les temps de relaxation sont alors beaucoup plus faibles et ne semblent pas dépendre de la fraction volumique, à savoir ils sont très proches des temps idéaux. Cette dernière information confirme la faible influence des interactions hydrodynamiques pour le système étudié. En fait, ce résultat peut être comparé à des études récentes [283, 284, 285] où l'influence des interactions hydrodynamiques sur l'autodiffusion rotationnelle de particules fortement chargées a été étudiée. Pour des particules sphériques fortement répulsives, une baisse de l'ordre de 1-2 % du coefficient de diffusion a été mise en évidence pour la gamme de fraction volumique qui nous intéresse.

Dans un second temps, la translation des particules a été gelée pendant la relaxation. Les interactions hydrodynamiques n'ont pas été prises en considération pour ces calculs. En effet, nous avons vu que la présence d'un champ magnétique extérieur modifie les propriétés structurales d'un ferrofluide. Pour les fortes répulsions isotropes et le faible couplage dipolaire envisagés

dans cette étude, la structure est modifiée mais les particules restent séparées les unes de autres même pour des concentrations suffisamment élevées (*cf* chap. 7). Par conséquent, la relaxation du système après la coupure du champ extérieur ne conduit pas seulement à une réorganisation de l'orientation mais également à une modification de la translation des particules. Les temps de relaxations structurales translationnelle et rotationnelle étant proches (*cf* chap. 1), on pourrait s'attendre à un couplage entre les deux phénomènes. Cependant, un tel effet n'a pas été observé : les temps de relaxation calculés en gelant la translation n'ont pas montré d'écart significatifs avec les simulations incluant la translation. Il est donc possible que la relaxation de la translation, une fois la contrainte du champ extérieur supprimée, se produise beaucoup plus rapidement que le temps de diffusion.
Finalement, tous ces calculs convergent vers la conclusion suivante : l'évolution de la biréfringence et de l'aimantation est gouvernée par l'orientation d'ensemble de la suspension, toutes les autres contributions étant trop faibles pour notre système d'étude.

Comparaison avec l'expérience

La figure 9.9 montre la variation du rapport τ/τ_0, où τ_0 est la valeur de temps de relaxation extrapolée dans la limite de dilution infinie, pour des données expérimentales et simulées. Pour les premières, il s'agit des temps extraits d'une analyse exponentielle du début de la relaxation [1]. Pour les seconds, il s'agit des données de la figure 9.6 pour laquelle le champ appliqué est $H_\circ = 7.9$ kA/m.

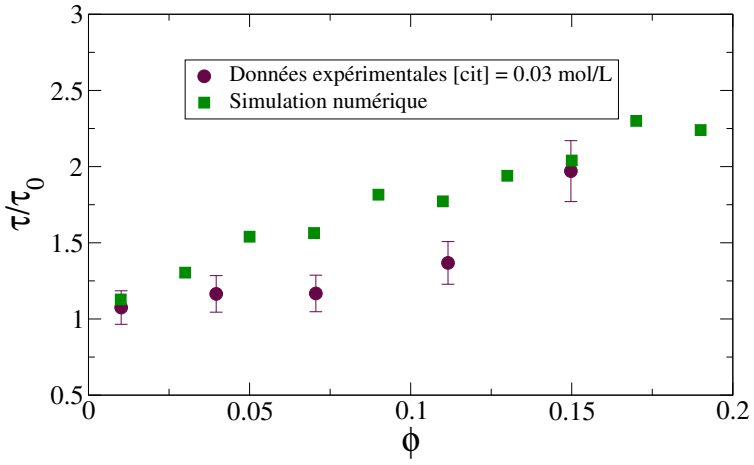

FIG. 9.9 – Comparaison de l'évolution des temps de relaxation de biréfringence entre l'expérience et la simulation numérique.

[1] Plus exactement, il s'agit de la partie monoexponentielle de l'équation 9.8.

La variation observée pour le système expérimental est plus faible que celle obtenue par les simulations. L'effet de la polydispersité des suspensions, accentué par la plus forte réponse des grosses particules, peut constituer une des raisons pour lesquelles l'évolution mesurée est plus modérée. D'autre part, toute la modélisation s'appuie sur l'hypothèse que le dipôle est fixé aux axes cristallins de la particule. Cette hypothèse est à atténuer pour les particules de maghémite (*cf* chap. 6). Le dipôle est alors assez mobile, et il donc possible que l'effet moyen des interactions dipolaires sur la relaxation soit plus faible. Pour vérifier cette dernière hypothèse, des expériences sur des particules où l'approximation du dipôle rigide est valable, comme les ferrites de cobalt, sont à envisager.

Cette modélisation, même si elle permet d'évaluer un facteur contribuant à l'augmentation du temps de relaxation, ne suffit pas à comprendre les relaxations extrêmement lentes observées pour des échantillons concentrés. D'autre part, l'effet de la polydispersité est non négligeable dans le système expérimental, entraînant une distortion forte de la relaxation a priori exponentielle. La comparaison directe n'est donc pas aisée. Cependant de futures expériences sur des systèmes plus monodisperses permettraient de vérifier les résultats de dynamique browienne, l'effet du champ initial observé dans cette étude numérique étant également à confirmer par l'expérience.

9.2.3 Sonde d'une transition vitreuse colloïdale

La figure 9.3 montre que les temps de relaxation observés deviennent de plus en plus longs quand la fraction volumique augmente : il y a un décalage de nombreux ordres de grandeur entre les temps de relaxation des échantillons dilués et ceux des plus concentrés. De plus, pour ces derniers, on distingue nettement deux régimes de relaxation : le premier, rapide, est suivi par un second beaucoup plus lent. Ce type de relaxation est caractéristique des systèmes vitreux où la relaxation β, rapide et concernant les mouvements individuels des particules dans leur cage, est suivie d'une relaxation α lente, correspondant à une restructuration de la cage permettant une sortie de la particule [286].

Modélisation de la relaxation

Bien sûr, la simple modélisation exponentielle est totalement déficiente pour reproduire les courbes expérimentales, mais il en est de même avec la modélisation par l'exponentielle étirée déjà présentée. Les deux régimes de relaxation ont conduit à une modélisation comprenant deux contributions :

$$\mathrm{I}(t) = \mathrm{I}_1 \mathrm{e}^{-\frac{t}{\tau_1}} + \mathrm{I}_2 \mathrm{e}^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{\alpha}} \tag{9.8}$$

où $\mathrm{I}(t)$ est l'intensité du signal. La relaxation rapide est reproduite par une simple exponentielle décroissant avec le temps τ_1. La seconde relaxation, très lente, est reproduite par une exponentielle étirée (l'exposant α est plus petit que 1) et un temps moyen τ_2. Une contrainte supplémentaire est ajoutée lors de l'ajustement numérique, les intensités relatives I_1 et I_2 sont

reliées par la relation $I(t = 0) = I_1 + I_2$. L'ajustement numérique des courbes expérimentales conduit à un bon accord et est représenté sur la figure 9.3 par des courbes continues.

Dans les solides ?

Avant d'aborder la description détaillée de l'évolution des paramètres mis en jeu dans l'équation 9.8, considérons les résultats obtenus pour les échantillons macroscopiquement solides. La figure 9.10 ci-après compare la relaxation d'un échantillon dilué à celle d'un solide.

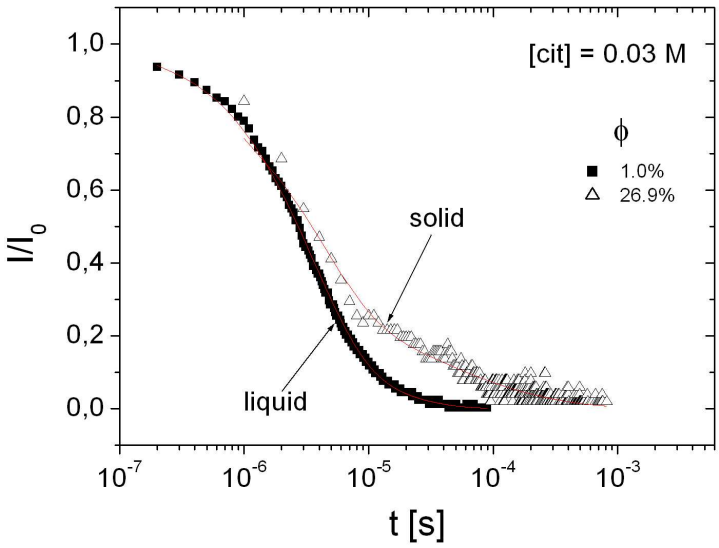

FIG. 9.10 – Relaxation de la biréfringence magnéto-optique pour un échantillon solide comparée à celle d'un échantillon dilué.

La relaxation observée pour de tels échantillons est réalisée avec des temps très voisins de ceux des échantillons les plus dilués. Toutefois le signal de biréfringence est beaucoup plus faible. Ces deux constatations permettent de conclure que dans les solides, il existe une faible proportion de particules qui sont capables de s'orienter sous l'application d'un champ magnétique extérieur mais relaxent rapidement vers l'équilibre une fois que celui-ci disparaît. Les faibles temps observés conduisent à penser qu'il s'agit de particules isolées dans les défauts de la structure de la phase solide. En effet, cette dernière est non seulement amorphe mais aussi bien moins organisée que les phases liquides concentrées comme l'a montré l'étude de la structure par diffusion de neutrons aux petits angles (*cf* chap. 7).

Examinons maintenant la transition entre ces deux états limites que sont la suspension diluée et le solide.

Du fluide au verre colloïdal : conséquences sur la dynamique de rotation

Les évolutions des temps caractéristiques τ_1 et τ_2 sont reportées sur la figure 9.11 pour deux concentrations en citrate de sodium.

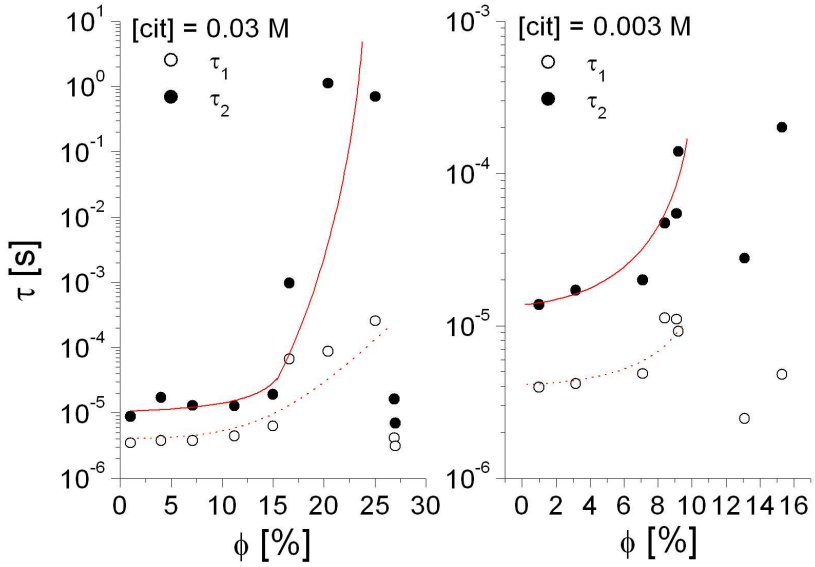

FIG. 9.11 – Variation des temps de relaxation de biréfringence magnéto-optique avec la fraction volumique.

Comme sur la figure 9.3, on constate un ralentissement de la dynamique de quelques microsecondes pour les suspensions diluées à la seconde soit 6 ordres de grandeurs. Plus précisement, pour des fractions volumiques faibles à moyennes (jusqu'à $\phi \simeq 0{,}15$ pour [cit]=0,03 mol $\cdot$ L^{-1} et $\phi \simeq 0{,}10$ pour [cit]=0,003 mol $\cdot$ L^{-1}) l'augmentation du temps de relaxation est modérée. Au delà de ces valeurs seuils, la dynamique est brutalement ralentie. Ce comportement n'est pas sans rappeler l'allure des courbes de pression osmotique en fonction de la fraction volumique (*cf* FIG. 2.5) pour lesquelles un changement de courbure est constatée pour des valeurs du même ordre. La transition des échantillons fluides vers les solides s'effectue sur une plage de fraction volumique étroite, de l'ordre de $\Delta\phi = 0{,}02$. Macroscopiquement, les suspensions deviennent de plus en plus visqueuses puis pâteuses avant de se solidifier sous une forme caoutchouteuse. Pour des fractions volumiques plus élevées, les solides deviennent cassants comme du verre. Dans ces phases solides, les temps redeviennent courts et l'intensité du signal faible (*vide supra*). Les intensités des deux types de relaxation sont représentées sur la figure 9.12 ci-dessous.

A priori, l'intensité du signal est directement proportionnelle à la fraction volumique (*cf* chap. 6) à épaisseur d'échantillon cosntante. Cette règle est suivie si on fait la somme des deux contributions I_1 et I_2 jusqu'aux valeurs seuils définies ci-dessus. Cependant si le mode rapide domine pour les faibles fractions volumiques ($I_1 > I_2$), il s'affaiblit au profit du mode lent ($I_2 > I_1$) pour l'étroite plage entre les valeurs seuils et la solidification. Ensuite, les deux intensités s'effondrent

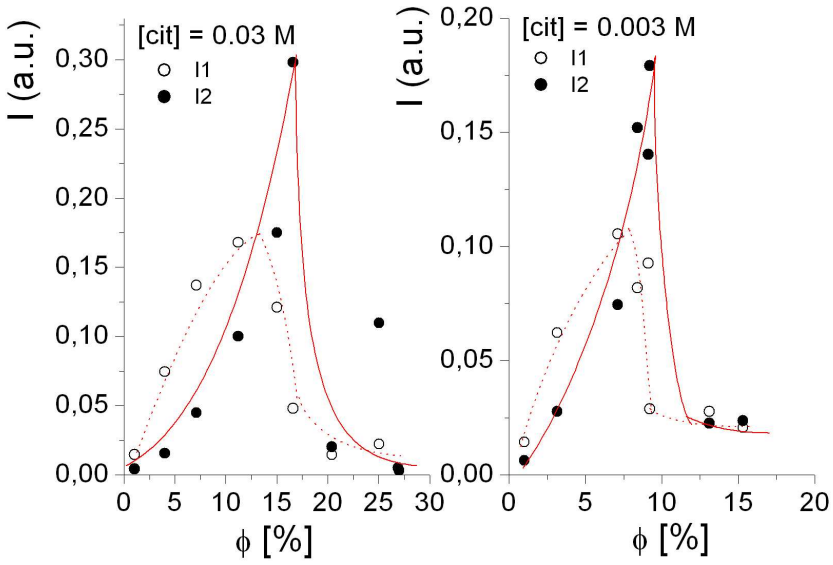

FIG. 9.12 – Variation des intensités des deux modes de relaxation de biréfringence magnéto-optique avec la fraction volumique.

brutalement vers de faibles valeurs. En conséquence, l'évolution de la dynamique rotationelle peut être résumée en trois stades :

- En deçà des valeurs seuils, la dynamique est rapide, dominée par la première contribution : les particules peuvent tourner presque librement même si les particules proches ralentissent leur relaxation. C'est grossièrement ce domaine qui a pu être décrit par la simulation.
- Entre les valeurs seuils et la solidification, la dynamique est brutalement ralentie et dominée par la seconde contribution : les particules peuvent encore être orientées mais la relaxation se fait avec difficulté.
- Au delà de la solidification, la majorité des particules est bloquée, seules quelques particules isolées peuvent tourner.

La figure suivante 9.13 montre l'évolution de l'exposant α de l'exponentielle étirée en fonction de la fraction volumique. Il traduit l'étalement de la distribution en temps de relaxation : plus α est faible, plus l'exponentielle est étirée, plus la distribution de temps est large. La valeur de α connaît l'évolution suivante. Pour les faibles fractions volumiques, la distribution en temps est uniquement due à la polydispersité du système d'étude et reste à peu près constante quand la fraction volumique augmente. Ensuite, pour les mêmes valeurs seuils que les paramètres décrits plus haut, α s'effondre témoignant ainsi de l'étalement des temps de relaxation. Dans les phases solides, la distribution en temps reste large même si la valeur moyenne est très fortement réduite.

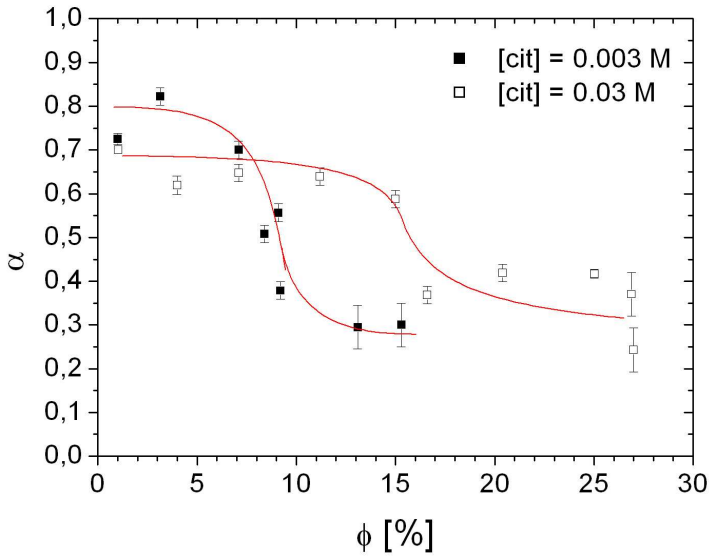

FIG. 9.13 – Exposant de la contribution en exponentielle étirée en fonction de la fraction volumique.

Origine microscopique du ralentissement

Le mécanisme microscopique à l'origine de ce ralentissement reste mal connu. Pour des particules parfaitement sphériques, on peut envisager trois causes possibles à l'origine d'un ralentissement de la dynamique rotationnelle : les *interactions dipolaires*, les *interactions hydrodynamiques* et le *frottement solide* entre particules. L'influence des interactions dipolaires a déjà été examinée et si elles contribuent à ce ralentissement, l'amplitude pour les suspensions considérées est trop faible pour être la seule cause. Le frottement solide est exclu car les répulsions entre particules sont suffisamment intenses pour éviter le contact. L'hydrodynamique contribue également à ralentir la relaxation rotationnelle. R. B. JONES a calculé [287] l'influence de l'hydrodynamique sur le coefficient de diffusion de rotation d'une sphère de rayon a située au centre d'une cavité sphérique de rayon R remplie d'un fluide newtonien de viscosité η :

$$D^{\mathrm{r}} = D^{\mathrm{r}}_{\circ}\left(1 - \left(\frac{a}{R}\right)^3\right) \tag{9.9}$$

Pour évaluer l'ordre de grandeur de l'effet hydrodynamique, on peut remplacer le rayon de la cage par la distance interparticulaire moyenne à laquelle on soustrait le rayon d'une particule qui forme la cage soit $\bar{r} - d/2$. Dans cette hypothèse, la friction conduit seulement à un ralentissement de l'ordre de 30 % pour $\phi = 0,30$. Ces trois causes ne sont pas suffisantes pour expliquer l'intensité du freinage.

L'anisotropie des particules pourrait être à l'origine du blocage rotationnel comme pour les suspensions de laponite (plaquettaires) pour lesquelles le ralentissement de la rotation est bien plus précoce que celui de la translation [288]. Les particules de maghémite étudiées sont

pourtant loin de présenter le même rapport d'aspect, et restent globalement sphériques malgré un facettage certain. Une inconnue est le rôle précis que jouent les molécules de surface et les contre-ions dans la dynamique rotationnelle. L'interpénétration des doubles couches peut-elle conduire à l'évolution observée ?

L'effet des répulsions est à examiner puisque la valeur seuil se décale vers les faibles fractions volumiques lorsque les répulsions augmentent. Pour des suspensions de silice, il a été observé en utilisant la diffusion de lumière dépolarisée [285] que, à l'opposé, la dynamique rotationnelle était accélérée lorsque les répulsions isotropes ont augmenté. La justification alors proposée était basée sur l'argument hydrodynamique évoqué plus haut, avec un bon accord.

Un éclaicissement viendra peut être d'une meilleure compréhension de l'origine de la désorganisation plus grande dans le solide que dans le liquide observée par diffusion de neutrons aux petits angles. D'autre part, d'autres études sont en cours concernant ces suspensions à dynamique lente : la dynamique du magnétisme et en particulier le comportement de verre de spin à l'échelle colloïdale ou *super spin glass* [289] par des mesures de SQUID et le vieillissement de la dynamique translationnelle [290] par diffusion de rayons X dynamique (XPCS).

Conclusion

Afin de comprendre l'influence de l'interaction dipolaire sur les propriétés structurales et dynamiques des ferrofluides, une démarche mettant en œuvre des techniques expérimentales et une modélisation brownienne a été conduite. A priori la convergence de ces deux approches avec leurs limitations intrinsèques n'était pas certaine, mais le développement simultané des deux a permis l'obtention de résultats satisfaisants. Cette démarche repose principalement sur la préparation de suspensions de nanoparticules de maghémite dont les propriétés physico-chimiques sont contrôlées. L'utilisation de la technique de compression osmotique assure le contrôle de la pression osmotique, de la fraction volumique et de la force ionique, localisant ainsi précisément la suspension préparée dans le diagramme de phases. Il est alors possible de déterminer les paramètres capables de modéliser correctement le système par une simulation de dynamique brownienne, le choix de concentrer les observations expérimentales sur les suspensions suffisamment répulsives permettant une modélisation finalement assez simple du potentiel isotrope. Les suspensions dans les solvants organiques, où les particules ne sont pas chargées, n'ont pas été examinées dans ce travail principalement parce que la modification des interactions n'est pas facile. L'accord observé entre les observations expérimentales et les résultats de la modélisation brownienne pour notre système d'étude, les ferrofluides citratés, n'en est pas moins prometteur pour de futures études.

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse concourent à souligner la différence fondamentale de comportement du système étudié en l'absence ou en présence d'un champ magnétique appliqué :

- **En l'absence de champ magnétique imposé**, la forte répulsion isotrope, imposée pour garantir la stabilité colloïdale des suspensions, masque le caractère dipolaire des nanoparticules. Les interactions dipolaires se comportent globalement comme les interactions attractives de van der Waals. La structure locale de la suspension et la compressibilité déterminées à l'aide d'expériences de diffusion de rayonnement sont dominées par la répulsion isotrope modulée par la concentration en citrate de sodium. De plus, les facteurs de structure mesurés permettent d'affiner les paramètres des potentiels d'interaction isotropes employés dans les simulations. Les propriétés dynamiques mesurées telles que la diffusion translationnelle sont également contrôlées par les répulsions électrostatiques [291]. Les résultats de dynamique brownienne montrent en outre que la prise en compte des interactions hydrodynamiques conduit à une augmentation du coefficient d'autodiffusion de

translation aux temps longs comme pour les suspensions colloïdales non magnétiques. La simulation de la diffusion rotationnelle confirme que les interactions dipôle-dipôle entre particules sont trop faibles pour pouvoir modifier de façon significative les fonctions de corrélations de l'orientation à l'équilibre [292].
Le caractère dipolaire des particules, bien que de faible influence en l'absence de champ magnétique appliqué, a néanmoins été mis à profit par l'utilisation de la biréfringence magnéto-optique comme sonde de la transition fluide-solide. Les échantillons solides présentent une structure amorphe révélée par la diffusion de neutrons aux petits angles. Le ralentissement de la dynamique rotationnelle a pu être mesuré à toutes les étapes de la transition entre les phases fluides et solides et donne ainsi une image inédite du blocage progressif de la suspension, même si le mécanisme microscopique reste à éclaircir [293].
Les techniques permettant d'étudier la dynamique translationnelle se sont montrées impuissantes pour observer ce phénomène. En effet, la fenêtre de temps accessible par la spectrométrie à écho de spin de neutron est trop réduite et la thermodiffusion utilisée par la diffusion Rayleigh forcée ne parvient pas à créer des inhomogénéités détectables dans ces suspensions peu compressibles. S'il est possible d'envisager de compléter ces premiers résultats par des mesures de rhéologie, délicates du fait de la faible quantité d'échantillon, ou de diffusion multiple de la lumière, des expériences préliminaires encourageantes de diffusion de rayons X dynamiques sont déjà en cours.

- **En présence d'un champ magnétique imposé**, les suspensions préparées révèlent leur caractère dipolaire. L'orientation de tous les dipôles par le champ rend les interactions dipolaires entre particules plus efficaces, la moyenne sur les orientations conduit alors à une valeur non nulle. La première conséquence est, pour des dipôles suffisamment forts, un écart aux lois idéales de Langevin dû à la contribution des dipôles au champ magnétique total. Cet écart est fidèlement reproduit par la modélisation brownienne. Cette dernière montre aussi que la relaxation après orientation des particules par un champ extérieur est ralentie lorsque la fraction volumique et donc les interactions dipolaires augmentent. Parallèlement, la structure fait apparaître une anisotropie marquée pour le pic de structure et pour la limite macroscopique [294].
  À l'échelle de la particule, c'est bien l'anisotropie même du potentiel qui module la structure de la suspension comme le prouve l'accord observé entre la modélisation brownienne et les résultats de diffusion de neutrons aux petits angles [295]. Pour ces systèmes répulsifs, on constate l'absence de structures d'agrégations sous forme de chaînes alignées dans le sens du champ, souvent observées dans de nombreuses autres modélisations numériques et utilisées pour interpréter des observations expérimentales.
  Les conséquences sur la diffusion translationnelle de cette anisotropie de structure semblent être trop infimes pour être observées expérimentalement, en particulier du fait de la polydispersité des suspensions. Cependant, la modélisation brownienne monodisperse permet d'entrevoir un effet. Le coefficient de diffusion effectif est modulé par la structure anisotrope et montre un ralentissement dans la direction perpendiculaire. Cet effet peut être

attribué à l'interaction dipolaire pour laquelle, dans le cas d'un alignement dans le sens du champ, les répulsions sont plus intenses dans la direction perpendiculaire. Le coefficient d'autodiffusion calculé connaît la même évolution. Cette tendance avait été suggérée par Gazeau *et coll.* [55] pour interpréter l'anisotropie de la structure observée alors. Pour compléter ces observations et en particulier connaître les corrélations magnétiques, la diffusion de neutrons polarisés aux petits angles dans l'eau lourde a été récemment utilisée. La contribution de l'interaction magnétique du neutron dans l'intensité diffusée est alors visible du fait du faible contraste entre les densités de longueur de diffusion pour l'eau lourde et les particules de maghémite. L'exploitation de ces mesures est en cours.

À l'échelle macroscopique, les mesures de diffusion de neutrons permettent de mesurer une anisotropie de la compressibilité que l'interaction dipolaire seule ne parvient pas à expliquer. L'interprétation peut être effectuée à l'aide d'un modèle de type champ moyen qui tient compte de la nature magnétique des dipôles en incluant la contribution répulsive du champ démagnétisant dans la direction parallèle au champ imposé. Cette contribution est également à l'origine de l'anisotropie de la diffusion collective de gradient mesurée par diffusion Rayleigh forcée et en accord avec une étude préalable [122].

Les résultats obtenus au cours de ce travail permettent d'envisager de nombreux développements. À l'échelle macroscopique, la modélisation brownienne peut être améliorée en incorporant les effets magnétiques du type champ démagnétisant. À l'opposé, la dynamique magnétique interne à la particule n'a également pas été prise en considération dans la modélisation, le dipôle étant fixé à la particule. De plus, l'étude de la dynamique de suspensions concentrées doit aussi intégrer un traitement correct des effets hydrodynamiques dans ce domaine de concentration avec un temps de calcul qui permette la simulation d'un nombre significatif de particules. Enfin, le système expérimental reste perfectible, le changement le plus critique à opérer consiste à préparer des suspensions moins polydisperses. En effet, malgré la procédure de tri en taille utilisée, la polydispersité résiduelle altère malgré tout l'ensemble des propriétés mesurées. La détermination de la charge effective des particules par des techniques électrocinétiques permettrait également une évaluation plus précise de toutes les contributions au potentiel interparticulaire. Il serait alors plus aisé d'ajuster finement les interactions, par exemple pour l'étude de la phase *liquide* (phase concentrée de l'équilibre biphasique) qui reste aujourd'hui délicate à préparer. Plus généralement, toute élucidation des zones d'ombre restantes dans la connaissance expérimentale de ces suspensions, comme par exemple l'évaluation précise des différents termes d'interactions, permettra de parfaire la modélisation. La compréhension de ces systèmes complexes profitera donc encore du dialogue fructueux entre l'expérience et la modélisation initié dans ce travail.

Annexes

Paramètres de la sommation d'Ewald

Ce paragraphe regroupe les paramètres utilisés dans la sommation d'Ewald. L'ensemble des vecteur $\boldsymbol{k}$ est choisi avec les contraintes suivantes :

$$k_x, k_y, k_z < k_{x\max} \text{ et } k^2 < k^2_{\max}$$

Le dernier paramètre α est déterminé en calculant l'énergie dipolaire avec l'ensemble des vecteurs choisis.

Pour les calculs de structure et de dynamique translationnelle sous champ avec $N_\mathrm{p} = 1000$, les paramètres suivants ont été employés :

ϕ	$H_\circ$ (kA $\cdot$ m^{-1})	$k_{x\max}$	$k^2{}_{\max}$	α (10^{-3} nm^{-2})
0,05	0	10	102	0,68
0,05	1600	10	102	0,86
0,10	0	10	102	1,1
0,10	1600	10	102	1,4
0,15	0	10	102	1,3
0,15	1600	10	102	1,9

Pour les calculs de relaxation d'aimantation et de biréfringence, les paramètres suivants ont été utilisés :
$H_\circ = 7{,}9$ kA $\cdot$ m^{-1} et $N_\mathrm{p} = 500$:

ϕ	$k_{x\max}$	$k^2{}_{\max}$	α (10^{-3} nm^{-2})
0,01	9	83	0,42
0,03	9	83	0,69
0,05	9	83	1,1
0,07	9	83	1,3
0,09	10	102	1,8
0,11	10	102	2,1
0,13	10	102	2,3
0,15	10	102	2,7
0,17	11	123	3,1
0,19	11	150	3,4

$H_\circ = 79\ \mathrm{kA \cdot m^{-1}}$ et $N_\mathrm{p} = 500$:

ϕ	$k_{x\max}$	$k^2{}_{\max}$	α (10^{-3} $\mathrm{nm^{-2}}$)
0,03	10	102	0,88
0,05	10	102	1,3
0,07	10	102	1,7

Listes des symboles

n	concentration en particules
$\boldsymbol{q}$	position du centre de la particule
$\boldsymbol{u}$	orientation de la particule (vecteur unitaire)
$G(\boldsymbol{r}, t)$	fonction d'autocorrélation de la densité
g	fonction de corrélation de paires
$\mathcal{V}$	potentiel de paire total
k_B	constante de Boltzmann
β	$= 1/k_\mathrm{B}T$
χ_T	compressibilité isotherme
Π	pression osmotique
ϕ	fraction volumique
$\tilde{\phi}$	transformée de Fourier spatial de la fraction volumique
κ_T	second coefficient du viriel adimensionné
$\boldsymbol{q}$	vecteur de diffusion
$S(\boldsymbol{q})$	facteur de structure
$\mathcal{F}(\boldsymbol{q}, t)$	fonction intermédiaire de diffusion
$h(\boldsymbol{r})$	fonction de corrélation totale
$c(\boldsymbol{r})$	fonction de corrélation directe
d	diamètre de la particule
η	viscosité du solvant
f	coefficient de friction
ρ	masse volumique
τ_B	temps inertiel pour la translation
τ_R	temps inertiel pour la rotation
$\tau_\mathrm{I}^\mathrm{t}$	temps de relaxation structurale pour la translation
$\tau_\mathrm{I}^\mathrm{r}$	temps de relaxation structurale pour la rotation
$\boldsymbol{F}_i$	force s'exerçant sur la particule i
$\boldsymbol{T}_i$	couple s'exerçant sur la particule i
$\bar{r}$	distance interparticulaire moyenne
$\boldsymbol{\mu}$	moment magnétique de la particule
m_s	aimantation du matériau
M	aimantation
$\mathcal{L}_i$	i-ème fonction de Langevin
$\mu_\circ$	perméabilité du vide
H	induction magnétique
ξ	rapport de l'énergie magnétique à l'agitation thermique
γ	rapport de l'interaction dipolaire moyenne à l'agitation thermique
μ^{*2}	rapport de l'interaction dipolaire au contact à l'agitation thermique

P	densité de probabilité d'une population
$d_\circ$	diamètre de la distribution log-normale
σ	polydispersité de la distribution log-normale
s	écart-type de la distribution log-normale
w	fraction massique
$U_\circ$,κ^{-1}	intensité et portée du potentiel isotrope
$\mathbb{D}$	matrice de diffusion
D	coefficient de diffusion
N_p	nombre de particules
V_p	volume particulaire
Φ	énergie potentielle
$\boldsymbol{\zeta}$	déplacement aléatoire
C_ℓ	fonction d'autocorrélation de l'orientation
P_ℓ	polynôme de Legendre d'ordre ℓ
b	longueur de diffusion
$\mathcal{I}(\boldsymbol{q},\omega)$	section efficace différentielle de diffusion
$I(q)$	section efficace différentielle de diffusion cohérente par unité de volume (en cm^{-1})
$(\Delta\rho)^2$	contraste de densité de longueur de diffusion
$P(q) = \lvert F(q)\rvert^2$	facteur de forme
D_th	diffusivité thermique
Le	nombre de Lewis ($D^\mathrm{t}_\circ / D_\mathrm{th}$)
I	intensité optique
B	bruit de fond
S	signal d'intérêt
Δn	biréfringence
g	potentiel chimique

Bibliographie

[1] P. Berger, N. B. Adelman, K. J. Beckman, D. J. Campbell, A. B. Ellis, et G. C. Lisenky, Preparation and properties of an aqueous ferrofluid, *J. Chem. Educ.* **76**(7), 943 July (1999).

[2] R. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* , **Cambridge University Press**, (1985).

[3] E. Blums, A. Cēbers, et M. M. Maiorov, *Magnetic Fluids* , **Walter de Gruyter (Berlin)**, (1997).

[4] M. I. Shliomis, *Sov. Phys. JETP* **34**, 1291 (19722).

[5] S. Odenbach ed, *Ferrofluids : Magnetically controllable fluids and theiar applications* , **Springer Verlag (Berlin)**, (2003).

[6] R. S. Molday et D Mackenzie, Immunospecific ferromagnetic iron-dextran reagents for the labeling and magnetic separation of cells, *J. Immunological Methods* **52**, 353 (1982).

[7] W. Weitschies, R Kötitz, T. Bunte, et L. Trahms, *Pharm. Pharmacol. Lett.* **7**, 5 (1997).

[8] A. Halbreich, J. Roger, J. N. Pons, D. Geldwerth, M. F. Da Silva, M. Roudier, et J. C. Bacri, Biomedical applications of maghemite ferrofluid, *J. Biochimie* **80**, 379 (1998).

[9] J. Roger, J. N. Pons, R. Massart, A. Halbreich, et J. C. Bacri, Some biomedical applications of ferrofluids, *Eur. Phys. J. AP* **5**, 321 (1999).

[10] A. Halbreich, J. Roger, J. N. Pons, M. F. Da Silva, et J. C. Bacri, in *The MML series*, R. Arshady ed , **Citus Book (London)**, Vol 3, chap. *Functional ferrofluids for biomedical applications*, p. 1461, (2001).

[11] S. Miltenyi, W. Müller, W. Weichel, et A. Radbruch, High gradient magnetic cell separation with MACS, *Cytometry* **11**(2), 231–238 (1990).

[12] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, et R. Félix, Magnetic fluid hyperthermia (MFH) : cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic particles, *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 413–419 (1999).

[13] G. Frija, O. Clément, et E. de Kerviler, *Invest. Radiol.* **29**, S75 (1994).

[14] J. Monin, O. Brevet-Philibert, S. Neveu, L. Delaunay, et H. Gagnaire, A light polarization modulator using magnetic liquid intended for high precision optical instrumentation, *J. Magn. Magn. Mater.* **122**, 403 (1993).

[15] J. D. Orbell, L. Godhino, S. W. Bigger, T. M. Nguyen, et L. N. Ngeh, Oil Spill remediation using magnetic particles, *J. Chem. Educ.* **74**, 1446 (1997).

[16] N. A. Booker, D. Keir, A. J. Priestley, C. D. Ritchie, D. L.Sudarmana, et M. A. Woods, *Water Sci. Technol.* **123**, 1703 (1991).

[17] Technology profile, *Ground Water Monitor* **21**, 60 (1994).

[18] J. C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, et D. Salin, Ferrofluid viscosimeter, *J. Phys. Lett.* **46**, L–1199 (1985).

[19] F. Cousin, *Comportement de phases de colloïdes sphériques et plaquettaires*, Thèse, Université P. et M. Curie (2000).

[20] R. Massart, Préparation de ferrofluides aqueux en l'absence de surfactant ; comportement en fonction du pH et de la nature des ions présents en solution., *C. R. Acad. Sci. Paris* **291**, 1–2 (1980).

[21] P. Turq, F. Lantelme, et H. L. Friedman, Brownian dynamics : its application to ionic solutions, *J. Chem. Phys* **66**, 3039 (1977).

[22] L. Belloni, Electrostatic interactions in colloidal solutions : comparison between primitive and one-component model, *J. Chem. Phys.* **85**(1), 519–526 (1986).

[23] L. Belloni, Colloidal interactions, *J. Phys. : Condens. Matter* **12**, R549–R587 (2000).

[24] J. P. Hansen et I. R. Mac Donald, *Theory of simple liquids* , **Academic Press**, (1986).

[25] L. van Hove, Correlations in Space and Time and Born approximation scattering in systems of interacting particles, *Phys. Rev.* **95**(1), 249–262 (1954).

[26] J.-P. Barrat et J.-P. Hansen, *Basic concepts for simple and complex liquids* , **Cambridge University Press**, (2003).

[27] M. Bée, La diffusion quasiélastique des neutrons ; introduction et principe généraux, *J. Phys. IV France* **10**, 1–14 (2000).

[28] J. M. G. Barthel, H. Krienke, et W. Kunz, *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions* , **Steinkopff (Darmstadt) - Springer**, (1998).

[29] Biman Bagchi et Amalendu Chandra, Collective Orientational Relaxation in Dense Dipolar Liquids, *Adv. Chem. Phys.* **80**, 1 (1991).

[30] G. Bossis ed, *Electrorheological and Magnetorheological Suspensions* , **World Scientific Publishing**, (2002).

[31] G. Bossis, Magnetorheological Fluids, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 224–228 (2002).

[32] J. P. McTague, Magnetoviscosity of magnetic colloid, *J. Chem. Phys.* **51**, 133–136 (1969).

[33] J.C. Bacri, R. Perzynski, M. I. Shliomis, et G. I. Burde, "Negative-Viscosity" effect in a magnetic fluid, *Phys. Rev. Lett.* **75**(11), 2128–2131 (1995).

[34] S. S. Papell (1965) Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles U.S. Patent 3,215,572.

[35] P. Pincus, in *Thermomechanics of magnetic fluids – Theory and Applications*, B. Berkovsky ed , **Hemisphere publishing corporation – Mc Graw-Hill**, chap. *Static Conformations and Dynamics of Colloidal Suspensions of Ferromagnetic Grains*, pp. 87–95, (1977).

[36] P. G. de Gennes et P. A. Pincus, Pair correlations in a Ferromagnetic Colloid, *Phys. Kondens. Materie* **11**, 189–198 (1970).

[37] W. H. Keesom, On Waal's cohesion forces, *Phys. Z.* **22**, 129–141 (1921).

[38] S. H. Klapp, Dipolar fluids under external perturbations, *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, R525–R550 (2005).

[39] C. Petitpas, in *Thermomechanics of magnetic fluids – Theory and Applications*, B. Berkovsky ed , **Hemisphere publishing corporation – Mc Graw-Hill**, chap. *Small-Angle X-Ray Scattering in Magnetic Colloids*, pp. 115–137, (1977).

[40] J.-P. Jolivet, J. Livage, et M. Henry, *De la solution à l'oxyde* , **CNRS éditions (Paris)**, (1994).

[41] J. Lal, D. Abernathy, L. Auvray, O. Diat, et G. Grübel, Dynamics and correlations in magnetic colloidal systems studied by X-ray photon correlation spectroscopy, *Eur. Phys J. E* **4**, 263–271 (2001).

[42] T. Kruse, H.-G. Krauthäuser, A. Spanoudaki, et R. Pelster, Agglomeration and chain formation in ferrofluids : Two-dimensional x-ray scattering, *Phys. Rev. B* **67**, 094206 (2003).

[43] T. Kruse, A. Spanoudaki, et R. Pelster, Monte Carlo simulations of polydisperse ferrofluids : Cluster formation and field-dependent microstructure, *Phys. Rev. B* **68**, 054208 (2003).

[44] T. Kruse, *Strukturuntersuchungen an Ferrofluiden*, Thèse, Université de Cologne – Allemagne (2000).

[45] A. Spanoudaki, *Dielektische Untersuchungen an Ferrofluiden*, Thèse, Université de Cologne – Allemagne (2002).

[46] R. Pelster, A. Spanoudaki, et T. Kruse, Microstructure and effective properties of nanocomposites : ferrofluids as tunable model systems, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **37**, 307–317 (2004).

[47] T. Autenrieth, J. Wagner, R. Hempelmann, W. Härtl, A. Robert, et G. Grübel, Cobalt ferrite-silica core-shell colloids : a magnetic Yukawa system, *Appl. Organometal. Chem.* **18**(10), 520–522 (2004).

[48] J. Wagner, T. Autenrieth, A. Robert, W. Härtl, et G. Grübel, Structure and dynamics of complex liquids with magnetic dipole-dipole interactions by means of static and dynamic X-ray scattering, *J. Magn. Magn. Mat.* **289**, 54–57 (2005).

[49] A. Robert, J. Wagner, T. Autenrieth, W. Härtl, et G. Grübel, Structure and dynamics of electrostatically interacting magnetic nanoparticles in suspension, *J. Chem. Phys.* **122**, 084701 (2005).

[50] R. Pynn, J. B. Hayter, et S. W. Charles, Determination of a ferrofluid structure by neutron polarization analysis, *Phys. Rev. Lett.* **51**(8), 710–713 august (1983).

[51] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, et R. Perzynski, Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids, *J. Chem. Phys.* **111**(15), 7147 (1999).

[52] F. Cousin, E. Dubois, et V. Cabuil, Approach of the critical point of gas-liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension, *J. Chem. Phys.* **115**(13), 6051–6057 (2001).

[53] A. Wiedenmann, Structure of magnetite ferrofluids investigated by SANS with polarized neutrons, *Scripta mater.* **44**, 2341–2345 (2001).

[54] A. Wiedenmann, Small-angle neutron scattering investigations of magnetic nanostructures and interfaces using polarized neutrons, *Physica B* **297**, 226–233 (2001).

[55] F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cēbers, et R. Perzynski, Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering, *Phys. Rev. E* p. 031403 (2002).

[56] V. Aksenov, M. Avdeev, M. Balasoiu, L. Rosta, G. Török, L. Vekas, D.Bica, V. Garamus, et J. Kohlbrecher, SANS study of concentration effect in magnetite/oleic acid/benzene ferrofluid, *Appl. Phys. A* **74**, S943–S944 (2002).

[57] M. Avdeev, M. Balasoiu, G. Török, D. Bica, L. Rosta, V.L. Aksenov, et L. Vekas, SANS study of particle concentration influence on ferrofluid nanostructure, *J. Magn. Magn. Mat.* **252**, 86–88 (2002).

[58] L. M. Pop, J. Hilljegerdes, S. Odenbach, et A. Wiedenmann, The microstructure of ferrofluids and their rheological properties, *Appl. Organometal. Chem.* **18**(10), 523–528 (2004).

[59] M.Balasoiu, M.V.Avdeev, V.L.Aksenov, V.Ghenescu, M.Ghenescu, Gy. Török, L.Rosta, D.Bica, L.Vekas, et D.Hasegan, Structural Studies of Ferrofluids by Small-Angle Neutron Scattering, *Romanian Reports in Physics* **56**(4), 601–607 (2004).

[60] M.V. Avdeev, M. Balasoiu, V.L. Aksenov, V.M. Garamus, J. Kohlbrecher, D. Bica, et L. Vekas, On the magnetic structure of magnetite/oleic acid/benzene ferrofluids by small-angle neutron scattering, *J. Magn. Magn. Mat.* **270**, 371–379 (2004).

[61] A. P. Philipse et D. Maas, Magnetic colloids from magnetotactic bacteria : chain formation and colloidal stability, *Langmuir* **18**, 9977–9984 (2002).

[62] K. Butter, P. H. Bomans, P. M. Frederiks, G. J. Vroege, et A. P. Philipse, Direct observation of dipolar chains in ferrofluids in zero field using cryogenic electron microscopy, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, S1451–S1470 (2003).

[63] K. Butter, P. H. Bomans, P. M. Frederiks, G. J. Vroege, et A. P. Philipse, Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy, *Nature Mater.* **2**, 88 (2003).

[64] M. Klokkenburg, C. Vonk, E. M. Claesson, J. D. Meeldijk, B. H. Erné, et A. P. Philipse, Direct Imaging of zero-field dipolar structures in colloidal dispersions of synthetic maghemite, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 16706–16707 (2004).

[65] F. Cousin, E. Dubois, F. Boué, A. Bée, A. Ponton, et R. Perzynski, Dipolar chaining in magnetic nanocolloids via pH controlled interparticle repulsion : SAXS and SANS probing of gas of chains and thixotropic magnetic gels, (2005), soumis.

[66] C. Métayer, V. A. Sterlingov, A. Meunier, G. Bossis, J. Persello, et S. V. Svechnikov, Field induced structures and phase separation in electrorheological and magnetorheological colloidal suspensions, *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, S3975–S3986 (2004).

[67] A. Wiedenmann, A. Hoell, M . Kammel, et P. Boesecke, Field-induced pseudocrystalline ordering in concentrated ferrofluids, *Phys. Rev. E.* **68**, 031203 (2003).

[68] B. R. Jennings, M. Xu, et P. J. Ridler, Ferrofluid structures : a magnetic dichroism study, *Proc. R. Soc. Lond. A* **456**, 891–907 (2000).

[69] L. S. Ornstein et F. Zernike, *Proc. Akad. Sci. (Amsterdam)* **17**, 793 (1914).

[70] M. S. Wertheim, Exact solution of the spherical model for fluids of hard spheres with permanent electric dipole moments, *J. Chem. Phys.* **55**(9), 4291–4298 November (1971).

[71] J. B. Hayter andd R. Pynn, Structure factor of a Magnetically Saturated ferrofluid, *Physical Review Letters* **49**(15), 1103–1106 October (1982).

[72] P. H. Fries et G. N. Patey, The solution of the hypernetted-chain approximation for fluids of nonspherical particles. A general method with application to dipolar hard spheres, *J. Chem. Phys.* **82**(1), 429–440 (1985).

[73] D. Henderson, D. Boda, I. Szalai, et Kwong-Yu Chan, The mean spherical approximation for a dipolar Yukawa fluid, *J. Chem. Phys.* **110**(15), 7348–7353 (1999).

[74] S. Hess, J. B. Hayter, et R. Pynn, A comparison of molecular dynamics and analytic calculation of correlations in an aligned ferrofluid, *Molec. Phys.* **53**(6), 1103–1106 (1984).

[75] D. Wei et G. N. Patey, Orientational order in simple dipolar liquids : computer simulation of a ferroelectric nematic phase, *Phys. Rev. Lett.* **68**(13), 2043–2045 (1992).

[76] D. Wei et G. N. Patey, Ferroelectric liquid-crystal and solid phases formed by strongly interacting dipolar soft spheres, *Phys. Rev. A* **46**(12), 7783–7792 (1992).

[77] J. J. Weis et D. Levesque, Chain formation in low density dipolar hard sphers : A Monte Carlo study, *Phys. Rev. Lett.* **71**(17), 2729–2732 (1993).

[78] D. Levesque et J. J. Weis, Orientational and structural order in strongly interacting dipolar hard spheres, *Phys. Rev. E* **49**(6), 5131–5140 (1994).

[79] J. M. Tavares, J. J. Weis, et M. M. Telo da Gama, Strongly dipolar fluids at low densities compared to living polymers, *Phys. Rev. E* **59**(4), 4388–4395 (1999).

[80] J.-M. Caillol, Search of the gas-liquid transition of dipolar hard spheres, *J. Chem. Phys.* **98**(12), 9835–9849 (1993).

[81] M. E. van Leeuwen et B. Smit, What makes a Polar liquid a liquid ?, *Phys. Rev. Lett.* **71**(24), 3991 (1993).

[82] R. van Roij, Theory of chain association versus liquid condensation, *Phys. Rev. Lett.* **76**(18), 3348–3351 (1996).

[83] Y. Levin, What happened to the gas-liquid transition in the system of dipolar hard spheres ?, *Phys. Rev. Lett.* **83**(6), 1159–1161 (1999).

[84] A. Yu. Zubarev et L. Yu. Iskakova, Theory of structural transformations in ferrofluids : Chains and "gas-liquid" phase transitions, *Phys. Rev. E* **65**, 061406 (2002).

[85] P. J. Camp et G. N. Patey, Structure and scattering in colloidal ferrofluids, *Phys. Rev. E* **62**(4), 5403–5408 (2000).

[86] H. B. Lavender, K. A. Iyer, et S. J. Singer, Global orientational order in model polar clusters, *J. Chem. Phys.* **101**(9), 7856–7867 (1994).

[87] P. I. C. Teixeira, J. M. Tavares, et M. M. Telo da Gama, The effect of dipolar forces on the structure and thermodynamics of classical fluids, *J. Phys. : Condens. Matter* **12**, R411–R434 (2000).

[88] M. J. Stevens et G. S. Grest, Coexistence in dipolar fluids in a field, *Phys. Rev. Lett.* **72**(23), 3686 (1994).

[89] M. J. Stevens et G. S. Grest, Structure of soft-sphere dipolar fluids, *Phys. Rev. E* **51**(6), 5962 (1995).

[90] M. J. Stevens et G. S. Grest, Phase coexistence of a Stockmayer fluid in a field, *Phys. Rev. E* **51**(6), 5976 (1995).

[91] Z. Wang, H. Fang, Z. Lin, et L. Zhou, Dynamic simulation studies of structural formation and transition in electro-magneto-rheological fluids, *Int. J. Modern Phys. B* **15**(6-7), 842–850 (2001).

[92] Z. Wang, C. Holm, et H. W. Müller, Molecular dynamics study on the equilibrium magnetization properties and structure of ferrofluids, *Phys. Rev. E* **66**, 021405 (2002).

[93] Z. Wang et C. Holm, Structure and magnetic properties of polydisperse ferrofluids : A molecular dynamics study, *Phys. Rev. E* **68**, 041401 (2003).

[94] Z. Wang, C. Holm, et H. W. Müller, Boundary condition effects in the simulation study of equilibrium properties of magnetic dipolar fluids, *J. Chem. Phys.* **119**(1), 379–387 (2003).

[95] Z. W. Wang, C. Holm, et H. W. Müller, Computer simulation study of equilibrium properties of magnetic dipolar fluids, *Magnetohydrodynamics* **39**(1), 59–64 (2003).

[96] J. P. Huang, Z. W. Wang, et C. Holm, Computer simulations of the structure of colloidal ferrofluids, *Phys. Rev. E* **71**, 061203 (2005).

[97] Y. Xuan, M. Ye, et Q. Li, Mesoscale simulation of ferrofluid structure, *Int. J. Heat Mass Transfer* **48**, 2443–2451 (2005).

[98] P. N. Pusey, in *Liquides, Cristallisation et Transition vitreuse*, J.P. Hansen, D. Levesque, et J. Zinn-Justin eds. , **North Holland (Amsterdam)**, chap. *Colloidal suspensions*, pp. 763–932, (1991).

[99] G. Nägele, On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions, *Phys. Rep.* **272**, 215 (1996).

[100] J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids* , **Elsevier**, (1996).

[101] M. Jardat, *Approche par dynamique brownienne des coefficients de transports de solutions d'électrolytes inorganiques*, Thèse, Université P. et M. Curie (1999).

[102] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, et J. T. Waldron eds. , *The Langevin equation* , **World Scientific**, (1996).

[103] Paul Langevin, Sur la théorie du mouvement brownien, *C. R. Acad. Sci. Paris* **146**, 530–533 (1908).

[104] M. von Smoluchowski, Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen, *Ann. d. Physik* **21**(4), 756–780 (1906).

[105] D. L. Ermak, A computer simulation of charged particles in solution. I. Technique and equilibrium properties, *J. Chem. Phys.* **62**, 4189 (1975).

[106] N. G. van Kampen, *Stochastic processes in Physics and Chemistry* , **North-Holland**, (1981).

[107] R. J. A. Tough, P. N. Pusey, H. N. V. Lekkerkerker, et C. van den Broeck, Stochastic descriptions of the dynamics of interacting brownian particles, *Molecular Physics* **59**(3), 595 (1986).

[108] B. J. Ackerson, Correlations for interacting Brownian particles, *J . Chem. Phys.* **64**(1), 242–246 (1976).

[109] B. J. Ackerson, Correlations for interacting Brownian particles. II, *J . Chem. Phys.* **69**(2), 684–690 (1978).

[110] B. J. Berne et R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* , **Wiley**, (1976).

[111] B. Berkovski ed, *Magnetic fluids and application handbook* , **Begell House (UNESCO)**, (1996).

[112] F. Gazeau, C. Baravian, J.-C. Bacri, R. Perzynski, et M. I. Shliomis, Energy conversion in ferrofluids : magnetic nanoparticles as motors or generators, *Phys. Rev. E.* **56**(1), 614–618 (1997).

[113] B. U. Felderhof et R. B. Jones, Orientational relaxation in a colloidal suspension of spheres, *Phys. Rev. E* **48**(2), 1084–1090 (1993).

[114] B. U. Felderhof et R. B. Jones, Nonlinear dielectric and magnetic relaxation after a sudden change of applied field, *J. Chem. Phys.* **115**(10), 4444–4449 (2001).

[115] M. C. Miguel et J. M. Rubi, Relaxation dynamics in suspensions of ferromagnetic particles, *Phys. Rev. E* **51**(3), 2190–2198 (1995).

[116] C. Scherer et H.-G. Matuttis, Rotational dynamics of magnetic particles in suspensions, *Physical Review E* **63**, 011504 (2000).

[117] F. Gazeau, *Dynamiques magnétiques et browniennes des nanoparticules d'un ferrofluide*, Thèse, Université D. Diderot – Paris (1997).

[118] M. A. Martensuyk, Yu. L. Raikher, et M. I. Shliomis, *Sov. Phys. JETP* **38**, 413 (1974).

[119] Yu. L. Raikher et M. I. Shliomis, *Adv. Chem. Phys. Series* **87**, 595 (1994).

[120] M. Hernández-Contreras, P. González-Mozuelos, O. Alarcón-Waess, et H. Ruíz-Estrada, Long-time self-diffusion in a model ferrofluid, *Phys. Rev. E* **57**(2), 1817–1823 (1998).

[121] O. Alarcón-Waess et E. Diaz Herrera, Ordering and short-time orientational diffusion in dipolar hard-spherical colloids, *Phys. Rev. E* **65**, 031402 (2002).

[122] J.-C. Bacri, A. Cēbers, A. Bourdon, G. Demouchy, B. M. Heegard, B. Kashevsky, et R. Perzynski, Transient grating in a ferrofluid under magnetic field : Effect of magnetic interactions on the diffusion coefficient of translation, *Phys. Rev. E.* **52**(4), 3936 (1995).

[123] V. T. Lebedev, G. P. Gordeev, E. A. Panasiuk, L. Kiss, L. Cser, L. Rosta, Gy. Török, et B. Farago, Ferrofluids dynamics : Spin-echo experiment, *J. Magn. Magn. Mater.* **122**(1-3), 83–89 (1993).

[124] K. I. Morozov, The translational and rotational diffusion of colloidal ferroparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **122**, 98 (1993).

[125] P. Ilg, Anisotropic diffusion in nematic liquid crystal and in ferrofluids, *Phys. Rev. E.* **71**, 051407 (2005).

[126] R. Massart, *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1247 (1981).

[127] R. Massart et V. Cabuil, Synthèse en milieu alcalin de magnétite colloïdale : contrôle du rendement et de la taille des particules, *J. Chim. Phys.* **84**(7-8), 967–973 (1987).

[128] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, et E. Hasmonay, Préparation and properties of monodisperse magbetic fluids, *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 1–5 (1995).

[129] S. Lefebure, E. Dubois, V. Cabuil, S. Neveu, et R. Massart, Monodisperse magnetic nanoparticles : Preparation and dispersion in water and oils, *J. Mater. Res.* **13**(10), 2975–2981 (1998).

[130] J. P. Jolivet, E. Tronc, et C. Chanéac, Synthesis of iron oxide- and metal-based nanomaterials, *Eur. Phys. J. AP* **10**, 167 (2000).

[131] S. Foner et E. J. Macniff, Very Low Frequency Integrating Vibrating Sample Magnetometer (VLFVSM) with High Differential Sensitivity in High DC Fields, *Rev. Sci. Instrum.* **39**(2), 171–179 (1968).

[132] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* , **Wiley (New York)**, (1967).

[133] R. M. Cornell et U. Schwertmann, *The iron oxides* , **VCH**, (1996).

[134] R.W. Chantrell, J. Popplewell, et S. W. Charles, The effect of a particle size distribution on the coercivity and remanence of a fine particle system, *Physica B+C* **86-88**(3), 1421–1422 (1977).

[135] T. Rheinländer, R. Kötitz, W. Weitschies, et W. Semmler, Magnetic fractionation of magnetic fluids, *J. Magn. Magn. Mater.* **219**, 219 (2000).

[136] T. Rheinländer, D. Roessner, W. Weitschies, et W. Semmler, Comparison of size-selective techniques for the fractionation of magnetic fluids, *J. Magn. Magn. Mater.* **214**, 269 (2000).

[137] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, et J. Depeyrot, Nanoparticules superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid : aconductimetric and potentiometric approach, *Eur. Phys. J. E* **6**, 29 (2001).

[138] F. Biaso, *Mécanismes de coordination du fer(III) par des ligands tripodes à sous unités 8-hydroxyquinoléine et catechol et par l'acide citrique*, Thèse, Université J. Fourier (2002), Grenoble.

[139] E. Dubois, *Stabilité des solutions colloïdales magnétiques (ferrofluides)*, Thèse, Université P. et M. Curie (1997).

[140] G. Mériguet, E. Dubois, et R. Perzynski, Liquid-liquid phase transfer of magnetic nanoparticles in organic solvents, *J. Colloid Interface Sci.* **267**, 78–85 (2003).

[141] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, et H. B. Na, Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12798–12801 (2001).

[142] Y. Ramaye, S. Neveu, et V. Cabuil, Ferrofluids from prism-like nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 28–31 (2005).

[143] K. Butter, K. Kassapidou, G. J. Vroege, et A. P. Philipse, Preparation and properties of colloidal iron dispersions, *J. Colloid Interface Sci.* **287**, 485–495 (2005).

[144] M. P. Pileni, Nanocrystal self-assemblies : fabrication and collective properties, *J. Phys. Chem. B* **105**(17), 3358–3371 (2001).

[145] M. A. Lopez-Quintela, Synthesis of nanomaterials in microemulsions : formation mechanism and growth control, *Curr. Opin. Colloid. Int. Sci.* **8**(2), 137–144 (2003).

[146] J. Park, K. J. An, Y. S. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Wang, et T. Hyeon, Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, *Nature Mater.* **3**(12), 891–895 (2004).

[147] D. M. LeNeveu, R. P. Rand, et V. A. Parsegian, Measurement of forces between lecithin bilayers, *Nature* **259**, 601–603 (1976).

[148] D. M. LeNeveu, R. P. Rand, V. A. Parsegian, et D. Gingell, Measurement and modification of forces between lecithin bilayers, *Biophys. J.* **18**, 209–229 (1977).

[149] V. A. Parsegian, N. Fuller, et R. P. Rand, Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **76**(6), 2750–2754 (1979).

[150] M. Dubois, T. Zemb, L. Belloni, A. Delville, P. Levitz, et R. Setton, Osmotic pressure and salt exclusion in elctrostatically swollen lamellar phases, *J. Chem. Phys.* **96**(3), 2278–2286 (1992).

[151] C. Bonnet-Gonnet, *Dégonflement et regonflements osmotiques de dispersions de latex*, Thèse, Université P. et M. Curie (1993).

[152] G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique* , **Masson et Cie**, (1966).

[153] F. G. Donnan, The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialyzable electrolyte, *Z. Electrochem.* **17**, 572 (1911).

[154] C. Chadefaux et S. Durand-Vidal (2005), communication personnelle.

[155] E. Dubois, R. Perzynski, F. Boué, et V. Cabuil, Liquid-Gas transitions in charged colloidal dispersions : Small-angle neutrons scattering coupled with phase diagrams of magnetic fluids, *Langmuir* **16**, 5617 (2000).

[156] C. F. Hayes, Observation of association in a ferromagnetic colloid, *J. Colloid Interface Sci.* **52**(2), 239–243 (1975).

[157] J.-C. Bacri et D. Salin, Optical scattering on ferrofluid agglomerates, *J. Physique Lett.* **43**(22), L771–L777 (1982).

[158] S. H. Klapp, D. J. Diestler, et M. Schoen, Why are effective potential 'soft' ?, *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, 7331–7352 (2004).

[159] H. C. Hamaker, The London-Van der Waals attraction between spherical particles, *Physica* **4**(10), 1058 (1937).

[160] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* , **Academic Press**, (1991).

[161] F. Cousin, E. Dubois, et V. Cabuil, Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension, *Phys. Rev. E* **68**, 021405 (2003).

[162] B. V. Derjaguin et L. Landau, *Acta Physichochim. URSS* **14**, 633 (1941).

[163] E. J. W. Verwey et J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids* , **Elsevier**, (1948).

[164] L. Belloni, in *Neutron, X-Rays and Light scattering*, P. Lindner et T. Zemb eds. , **Elsevier**, chap. *Interacting monodisperse and polydisperse spheres*, pp. 135–155, (1991).

[165] S. Durand-Vidal, P. Turq, L. Marang, C. Pagnoux, et J.B. Rosenholm, Determination of the effective charge of different nanocolloids at high ionic strength using conductivity and acoustophoresis, *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects* **267**(1-3).

[166] E. L. Mackor, *J. Colloid Sci.* **6**, 492 (1951).

[167] M. Dijkstra, Computer simulations of charge and steric stabilised colloidal suspensions, *Curr. Op. Colloid Int. Sci.* **6**, 372–382 (2001).

[168] E. Dickinson, Brownian Dynamics with hydrodynamic interactions : The application to protein diffusionnal problems, *Chem. Soc. Rev.* **14**, 421 (1985).

[169] E. Dickinson, S. A. Allison, et J. A. McCammon, Brownian dynamics with rotation-translation coupling, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **81**, 591 (1985).

[170] Ruoxian Ying et Michael H. Peters, Torque constraints for modeling the behaviour of rigid ans semirigid macromolecules, *J. Chem. Phys.* **91**(2), 1267–1283 July (1989).

[171] Michael H. Peters et Ruoxian Ying, Rotational and translational dynamics of flexible macromolecules, *J. Chem. Phys.* **98**(8), 6492–6503 April (1993).

[172] R. B. Jones et F. N. Alavi, Rotational diffusion of a tracer colloid particle, *Physica A* **187**, 436 (1992).

[173] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. Mc Kenney, et D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide* , **Society for Industrial and Applied Mathematics**, (1999).

[174] G. E. P. Box et M. E. Muller, A note on the generation of random normal deviates, *Ann. Math. Stat.* **29**, 610–611 (1958).

[175] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, et W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in Fortran* , **Cambridge University Press**, (1992).

[176] R. B. Jones, Rotational diffusion of a tracer colloid particle ; I. Short time orientational correlations, *Physica A* **150**, 339–356 (1988).

[177] J. H. R. Clarke, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.* **4**, 109 (1978).

[178] D. M. Heyes, M. J. Nuevo, J. J. Morales, et A. C. Brańka, Translationnal and rotationnal diffusion of model nanocolloidal dispersions studied by molecular dynamics simulations, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 10159 (1998).

[179] M. Jardat, O. Bernard, P. Turq, et G. R. Kneller, Transport coefficients of electrolyte solutions from Smart Brownian dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **110**(16), 7993–7999 (1999).

[180] G. R. Kneller, V. Keiner, M. Kneller, et M. Schiller, `nMOLDYN` : A program package for a neutron scattering oriented analysis of Molecular Dynamics simulations, *Computer Physics Communication* **91**, 191 (1995).

[181] D. Frenkel et B. Smit, *Understanding molecular simulations* , **Academic Press**, (2002).

[182] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of liquids* , **Oxford Science Publications**, (1987).

[183] W. Smith, Point multipoles in the Ewald Summation, *CCP5 Information Quarterly* **4**, 13 (1982).

[184] P. P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. D. Physik* **64**, 253–87 (1921).

[185] Z. Wang et C. Holm, Estimate of the cutoff errors in the Ewlad summation for dipolar systems, *J. Chem. Phys.* **115**(14), 6351 (2001).

[186] P. Mazur et W. van Saarloos, Many-sphere hydrodynamic interactions and mobilities in a suspension, *Physica A* **115**, 21 (1982).

[187] J. Rotne et S. Prager, Variational treatment of hydrodynamic interaction in polymers, *J. Chem. Phys.* **50**(11), 4831–4837 (1969).

[188] C. W. J. Beenakker et P. Mazur, Self-diffusion of spheres in a concentrated suspension, *Physica A* **120**, 388–410 (1983).

[189] C. W. J. Beenakker et P. Mazur, Ewald sum of the Rotne-Prager tensor, *J. Chem. Phys.* **85**(3), 1581–1582 (1986).

[190] J. Brady, R. J. Phillips, J. C. Lester, et G. Bossis, Dynamic simulation of hydrodynamically interacting suspensions, *J. Fluid. Mech.* **195**, 257–280 (1988).

[191] K. R. Hase et R. L. Powell, Calculation of the Ewald summed far-field mobility functions for arbitrarily sized spherical particles in Stokes flow, *Phys. Fluids* **13**(1), 32–44 (2001).

[192] P. Lindner et T. Zemb eds. , *Neutron, X-ray and Light scattering* , **Elsevier**, (1991).

[193] D. Espinat, *Application des techniques de la diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux* , **Revue de l'I.F.P.**, Vol 45, (1990).

[194] D. Lairez, Introduction à la diffusion de neutrons aux petits angles, *J. Phys. France IV* **103**, 253–290 (2003).

[195] J. Schweizer, Neutrons et matériaux : introduction, *J. Phys. IV France* **103**, 1–49 (2003).

[196] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering* , **Cambridge University Press**, (1978).

[197] A. Furrer ed, *Magnetic neutron scattering* , **World Scientific (Singapour)**, (1995).

[198] F. Gazeau, F. Boué, E. Dubois, et R. Perzynski, Static and quasi-elastic small angle neutron scattering on biocompatible ionic ferrofluids : magnetic and hydrodynamic interactions, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, S1305–S1334 (2003).

[199] J. B. Hayter, Interparticle Interactions and Polarization Effects in Colloids, *J. Appl. Cryst.* **21**, 737–743 (1988).

[200] W. Brown ed, *Light Scattering : Principles and development* , **Oxford Science Publications**, (1996).

[201] J. Lenglet, *Génération de second harmonique et diffusion Rayleigh forcée dans les colloïdes magnétiques*, Thèse, Université D. Diderot December (1996), Paris.

[202] M. Hofer, in *Neutron, X-ray and Light scattering*, P. Lindner et T. Zemb eds. , **Elsevier**, chap. *Basic concept in static and dynamic light scattering : Application to colloids and polymers*, pp. 301–324, (1991).

[203] R. Pecora ed, *Dynamic Light Scattering, Applications of Photon Correlation Spectroscopy* , **Plenum Press**, (1985).

[204] A. J. F. Siegert, *MIT Rad. Lab. Reports* **465** (1943).

[205] S. W. Provencher, *Makromol. Chem.* **180**, 201 (1979).

[206] S. W. Provencher, CONTIN : a general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations, *Computer Phys. Commun.* **27**, 229–242 (1979).

[207] G. Maret et P. E. Wolf, Multiple light scattering from disordered media. The effect of brownian motion of scatterers, *Zeitschrift für Physik B* **65**(4), 409–413 (1987).

[208] D. J. Pine, D. A. Weitz, P. M. Chaikin, et E. Herbolzheimer, Diffusing-wave spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **60**(12), 1134–1137 (1988).

[209] P. Fabre, C. Quilliet, M. Veyssié, F. Nallet, D. Roux, V. Cabuil, et R. Massart, Anisotropy of the diffusion coefficients of submicronic particles embedded in lamellar phases, *Europhys. Lett.* **20**(3), 229 (1992).

[210] R. Piazza, V. Degiorgio, M. Corti, et J. Stavans, Rotational and translational self-diffusion of interacting Brownian particles, *Phys. Rev. B* **42**(7), 4885–4888 (1990).

[211] R. Piazza et V. Degiorgio, Rotational and translational self-diffusion coefficients of interacting Brownian spheres, *J. Phys. : Condens. Matter* **5**, B173–B182 (1993).

[212] V. Degiorgio, R. Piazza, et R. B. Jones, Rotational diffusion in concentrated colloidal suspension of hard spheres, *Phys. Rev. E* **52**(3), 2707–2717 (1995).

[213] R. Piazza et V. Degiorgio, Rotational diffusion of hard spheres : forward depolarized light-scattering measurements and comparison to theory and simulation, *J. Phys. : Condens. Matter* **8**, 9497–9502 (1996).

[214] F. Mezei, Neutron spin echo : a new concept in polarized thermal neutron techniques, *Z. Phys. A* **255**, 146–160 (1972).

[215] S. Pouget, La spectrométrie à écho de spin de neutrons, *J. Phys. IV France* **10**, 45–58 (2000).

[216] J. B. Hayter et J. Penfold, Neutron Spin-Echo Integral Transform Spectroscopy, *Z. Physik B* **35**, 199–205 (1979).

[217] J. B. Hayter, in *Lectures Notes in Physics : Neutron Spin Echo*, F. Mezei ed , **Springer Verlag (Berlin)**, Vol 128, chap. *Theory of neutron spin-echo spectroscopy*, pp. 53–65, (1980).

[218] F. Mezei, in *Lectures Notes in Physics : Neutron Spin Echo*, F. Mezei ed , **Springer Verlag (Berlin)**, Vol 128, chap. *The principles of neutron spin echo*, pp. 3–26, (1980).

[219] F. Mezei, in *Lectures Notes in Physics : Neutron Spin Echo Spectroscopy ; Basics, Trends and Applications*, F. Mezei, C. Pappas, et T. Gutberlet eds. , **Springer Verlag (Berlin)**, Vol 601, chap. *Fundamentals of Neutron Spin Echo Spectroscopy*, pp. 5–14, (2003).

[220] J. P. Boucher, F. Mezei, L. P. Regnault, et J. P. Renard, Diffusion of solitons in the antiferromagnetic chains of $(CD_3)_4NMnCl_3$: a study by Neutron Spin Echo, *Physical Review Letters* **55**(17), 1778–1781 October (1985).

[221] D. W. Pohl, S. E. Schwarz, et V. Irniger, Forced Rayleigh Scattering, *Phys. Rev. Lett.* **31**(1), 32–35 (1973).

[222] R. I. Scarlet, Diffractive Scattering of Picosecond Light Pulses in Absorbing Liquids, *Phys. Rev. A* **6**(6), 2281–2291 (1972).

[223] Y. Nagasaka, T. Hatakeyama, M. Okuda, et A. Nagashima, Measurement of the thermal diffusivity of liquids by the forced Rayleigh scattering method : Theory and experiment, *Rev. Sci. Instrum.* **59**(7), 1156–1168 (1988).

[224] W. Urbach, H. Hervet, et F. Rondelez, On the application of forced Rayleigh light scattering to mass diffusion measurements, *J. Chem. Phys.* **83**(4), 1877–1887 (1985).

[225] X. Qiu, H. D. Ou-Yang, D. J. Pine, et P. M. Chaikin, Self-Diffusion of Interacting Colloids Far from Equilibrium, *Phys. Rev. Lett.* **61**(22), 2554–2557 (1988).

[226] P. Rossmanith et W. Köhler, Polymer polydispersity analysis by thermal diffusion forced Rayleigh scattering, *Macromolecules* **29**, 3203–3211 (1996).

[227] J.-C. Bacri, A. Cēbers, A. Bourdon, G. Demouchy, B. M. Heegaard, et R. Perzynski, Forced Rayleigh experiment in a magnetic fluid, *Phys. Rev. Lett.* **74**(25), 5032 June (1995).

[228] B. M. Heegaard, *Propriétés de transport dans les colloïdes magnétiques : expériences de diffusion Rayleigh forcée et mesure locale de vorticité*, Thèse, Université P. et M. Curie – Paris (1996).

[229] A. Mežulis, *Mass transport phenomenon in non-isothermic magnetic colloids*, Thèse, Université Denis Diderot (1999), Paris.

[230] G. Demouchy, A. Mežulis, A. Bée, D. Talbot, J.-C. Bacri, et A. Bourdon, Diffusion and thermodiffusion studies in ferrofluids with a new two-dimensional forced Rayleigh-scattering technique, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **32**, 1417–1428 (2004).

[231] C. Soret, *C. R. Acad. Sci. Paris* **91**, 289 (1880).

[232] J. Lenglet, A. Bourdon, J.-C. Bacri, et G. Demouchy, Thermodiffusion in magnetic colloids evidenced end studied by forced rayleigh scattering experiments, *Phys. Rev. E* **65**, 031408 March (2002).

[233] W. Köhler et P. Rossmanith, Aspects of thermal diffusion forced Rayleigh Scattering : Heterodyne detection, active phase tracking, and experimental constraints, *J. Phys. Chem.* **99**, 5838–5847 (1995).

[234] H. B. Abrahamson, A. B. Reznavi, et J. G. Brushmiller, Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron (III) with citric acid end other carboxylic acids., *Inorganica Chemica Acta* **226**, 117 (1994).

[235] D. Nansheng, W. Feng, L. Fang, et X. Mei, Ferric citrate-induced photodegradation of dyes in aqueous solutions, *Chemosphere* **136**(15), 3101 (1998).

[236] D. T. Waite et F. M. M. Morel, Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide : effect of citrate., *J. of Colloid and Interface Sci.* **102**(1), 121 (1984).

[237] Q. Majorana, Sur la biréfringence magnétique, *C. R. Acad. Sci. Paris* pp. 159–161 (1902).

[238] A. Cotton et H. Mouton, Sur le phénomène de Majorana, *C. R. Acad. Sci. Paris* pp. 317–319 (1905).

[239] A. Cotton et H. Mouton, Sur la biréfringence magnétique. Nouveaux liquides actifs., *C. R. Acad. Sci. Paris* pp. 349–351 (1905).

[240] A. Cotton et H. Mouton, Nouvelle propriété optique (biréfringence magnétique) de certains liquides organiques non colloïdaux, *C. R. Acad. Sci. Paris* pp. 229–230 (1907).

[241] W. Heller et H. Zocher, Über die transversale magneto-optische Anisotropie einiger kolloider Lösungen, *Z. physikal. Ch.* **164**, 55–79 (1933).

[242] E. Romanus, C. Gross, R. Kötitz, S. Prass, J. Lange, P. Weber, et W. Weitschies, Monitoring of biological binding reactions by magneto-optical relaxation measurements, *Magnetohydrodynamics* **37**(1), 328–333 (2001).

[243] C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J. N. Pons, M. F. Salis, R. Perzynski, et J. C. Bacri, Binding of biological effectors on magnetic nanoparticles measured by a magnetically induced transient birefringence experiment, *Phys. Rev. E* **65**, 031404 (1995).

[244] E. Romanus, C. Gross, G. Glöckl, P. Weber, et W. Weitschies, Determination of biological binding reactions by field-induced birefringence measurements, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 384–386 (2002).

[245] E. Hasmonay, *Biréfringence magnéto-optique statique et dynamique de colloïdes magnétiques*, Thèse, Université P. et M. Curie (1998).

[246] E. Hasmonay, E. Dubois, J.-C. Bacri, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, et V.I. Stepanov, Static magneto-optical birefringence of size-sorted γ-Fe_2O_3 nanoparticles, *Eur. Phys. J. B* pp. 859–867 (1998).

[247] E. Hasmonay, A. Bée, J.-C. Bacri, et R. Perzynski, pH effect on an ionic ferrofluid : evidence of a thixotropic magnetic phase, *J. Phys. Chem. B* **103**(31), 6421–6428 (1999).

[248] E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J.-C. Bacri, et R. Perzynski, Alternating magneto-birefringence of ionic ferrofluids in crossed fields, *Eur. Phys. J. B* **21**(1), 19–29 (2001).

[249] L. Néel, Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins, *C. R. Acad. Sci. Paris* pp. 664–666 (1949).

[250] F. Perrin, Étude mathématique du mouvement brownien de rotation, *Annales Scientifiques de l'École Normale Supérieure* **45**, 1–51 (1928).

[251] F. Perrin, Mouvement brownien d'un ellipsoide. Dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoidales, *J. Phys. Radium* **5**, 497–511 (1934).

[252] P. G. Bolhuis et D. A. Kofke, Numerical study of freezing in polydisperse colloidal suspensions, *J. Phys. : Condens. Matter* **8**, 9627–9631 (1996).

[253] P. G. Bolhuis, *Liquid-like behaviour in solids, Solid-like behavior in liquids – Computer simulation of phase transitions in colloidal dispersions*, Thèse, Université d'Utrecht – Pays Bas (1996).

[254] P. Bartlett, Freezing in polydisperse colloidal suspension, *J. Phys. : Condens. Matter* **12**, A275–A280 (2000).

[255] L. Belloni, A hypernetted chain study of highly asymmetrical polyelectrolytes, *Chem. Phys.* **99**(1), 43–54 (1985).

[256] L. Belloni, Self-consistent integral equation applied to the highly charged primitive model, *J. Chem. Phys.* **88**(8), 5143–5148 (1988).

[257] P. Linse, Accurate solution of a highly asymmetric electrolyte : Molecular dynamics simulation and integral equation, *J. Chem. Phys.* **93**(2), 1376–1385 (1990).

[258] J. Wagner, W. Härtl, et H. Walderhaug, Long time self-diffusion in suspensions of highly charged colloids : A comparison between pulsed field gradient NMR and Brownian dynamics, *J. Chem. Phys.* **114**(2), 975–983 (2001).

[259] D. W. Marquardt, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11**, 431–441 (1963).

[260] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media* , **Pergamon (New York)**, (1959).

[261] A. O. Cēbers, Thermodynamic stability of magnetofluids, *Magn. Gidrodin.* **18**(2), 42–48 (1982), version anglaise *Magnetohydrodynamics* **18**(2) 137-142 (1982).

[262] S. Sacanna et A. P. Philipse (2005), communication personnelle.

[263] J. Wagner (2005), communication personnelle.

[264] J. K. G. Dhont, Thermodiffusion of interacting colloids. I. A statistical thermodynamics approach, *J. Chem. Phys.* **120**(3), 1632–1641 (2004).

[265] G. K. Batchelor, Sedimentation in a dilute dispersion of spheres, *J. Fluid. Mech.* **52**(2), 245–268 (1972).

[266] G. K. Batchelor, Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction, *J. Fluid. Mech.* **74**(1), 1–29 (1976).

[267] E. Bringuier et A. Bourdon, Colloid transport in nonuniform temperature, *Phys. Rev. E* **67**, 011404 (2003).

[268] C. W. J. Beenakker, *On transport properties of concentrated suspensions*, Thèse, Université de Leide – Pays Bas (1984).

[269] C. W. J. Beenakker et P. Mazur, Diffusion of spheres in a concentrated suspension II, *Physica A* **126**, 349–370 (1984).

[270] A. Robert, *Dynamic Behavior of charge stabilized colloidal suspensions*, Thèse, Université J. Fourier – Grenoble (2001).

[271] K. Zahn, J. M. Méndez-Alcaraz, et G. Maret, Hydrodynamic interactions may enhance the self-diffusion of colloidal particles, *Phys. Rev. Lett.* **79**(1), 175–178 (1997).

[272] M. Jardat et P. Turq, Brownian Simulations Contribution to the Study of Ionic Dynamics in Aqueous Solutions, *Z. Phys. Chem.* **218**, 699–708 (2004).

[273] B. Cichocki et B. U. Felderhof, Long-time self-diffusion coefficient and zero-frquency viscosity of dilute suspensions of spherical Brownian particles, *J. Chem. Phys.* **89**(6), 3505–3709 (1988).

[274] P. Debye, *Polar Molecules* , **Dover (New York)**, (1929).

[275] R. B. Jones, Rotational diffusion of a tracer colloid particle ; II. Long time orientational correlations, *Physica A* **157**, 752–768 (1989).

[276] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, et J. Servais, Magnetic transient birefringence of ferrofluids : particle size determination, *J. Physique* **48**, 1385 (1987).

[277] V. Degiorgio, R. Piazza, F. Mantegazza, et T. Bellini, Streched-exponential relaxation of electric birefringence in complex liquids, *J. Phys. : Condens. Matter* **2**, SA69–SA78 (1990).

[278] R. Chang et A. Yethiraj, Brownian Dynamics simulations of salt-free polyelectrolyte solutions, *J. Chem. Phys.* **116**, 5284–5298 (2002).

[279] L. Oroszi, O. Hasemann, E. Wolff, et A. Der, Modeling of ionic relaxation around a biomembrane disk, *Bioelectrochemistry* **60**, 97–106 (2003).

[280] F. Grün, M. Jardat, P. Turq, et C. Amatore, Relaxation of the electrical double layer after an electron transfer approached by Brownian dynmiacs simulation, *J. Chem. Phys.* **120**(20), 9648–9655 (2004).

[281] Y.-G. Tao, W. K. den Otter, J. T. Padding, J. K. G. Dhont, et W.J. Briels, Brownian dynamics simulation of the self- and collective rotational diffusion coefficients of rigid long thin rods, *J. Chem. Phys.* **122**, 244903 (2005).

[282] O. Alarcón-Waess, E. Diaz Herrera, et Gil-Villegas, Orientational structure of dipolar hard-spherical colloids, *Phys. Rev. E* **65**, 031401 (2002).

[283] M. Watzlawek et G. Nägele, Short-time rotational diffusion in monodisperse charge-stabilized colloidal suspensions, *Physica A* **235**, 56–74 (1997).

[284] G. H. Koenderink et A. P. Philipse, Rotational and Translational Self-Diffusion in Colloidal Sphere Suspensions and the Applicability of Generalized Stokes-Einstein Relations, *Langmuir* **16**, 5631–5638 (2000).

[285] G. H. Koenderink, H. Zhang, D. G. A. L. Aarts, M. P. Letting, A. P. Philipse, et G. Nägele, On the validity of Stokes-Einstein-Debye relations for rotational diffusion in colloidal suspensions, *Faraday Discuss.* **123**, 335–354 (2003).

[286] L. Cipelletti et L. Ramos, Slow dynamics in glassy soft matter, *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, R253–R285 (2005).

[287] General Discussion, *Faraday Discuss.* **123**, 401–418 (2003).

[288] S. Jabbari-Farouji, E. Eiser, G. H. Wegdam, et D. Bonn, Ageing dynamics of translational and rotational diffusion on colloidal glass, *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, L471–L477 (2004).

[289] D. Parker, F. Ladieu, E. Vincent, G. Mériguet, E. Dubois, V. Dupuis, et R. Perzynski, Experimental investigation of superspin glass dynamics, *J. Appl. Phys.* **97**(10), 10A502 (2005).

[290] A. Robert, E. Wandersman, E. Dubois, V. Dupuis, et R. Perzynski, Glassy dynamics and aging in dense ferrofluids, manuscrit en préparation.

[291] G. Mériguet, E. Dubois, A. Bourdon, G. Demouchy, V. Dupuis, et R. Perzynski, Forced Rayleigh scattering experiments in concentrated magnetic fluids : effect of interparticle interactions on the diffusion coefficient, *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 39–42 (2005).

[292] G. Mériguet, M. Jardat, et P. Turq, Brownian dynamics investigation of magnetization and birefringence relaxations in ferrofluids, *J. Chem. Phys.* **123**(14), 144915 (2005).

[293] G. Mériguet, E. Dubois, V. Dupuis, et R. Perzynski, Slow dynamics approaching the glass transition in repulsive magnetic fluids, *AIP Conf. Proc.* **708**, 124 (2004).

[294] G. Mériguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boué, A. Cēbers, et R. Perzynski, What tunes the structural anisotropy of magnetic fluids under a magnetic field ?, manuscrit en préparation.

[295] G. Mériguet, M. Jardat, et P. Turq, Structural properties of charge-stabilized ferrofluids under a magnetic field : A Brownian dynamics study, *J. Chem. Phys.* **121**(12), 6078–6085 (2004).