



HAL
open science

Agrégats de nanoparticules magnétiques auto-assemblées

Bruno Frka-Petesic

► **To cite this version:**

Bruno Frka-Petesic. Agrégats de nanoparticules magnétiques auto-assemblées. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris 6 (UPMC), 2010. Français. NNT : 2010PA066626 . tel-01391477

HAL Id: tel-01391477

<https://hal.science/tel-01391477>

Submitted on 3 Nov 2016

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

Spécialité

Systemes complexes

École doctorale : Physique de la région parisienne (ED107)

présentée par

Bruno FRKA-PETEŠIĆ

en vue de l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Intitulé :

**Agrégats de nanoparticules magnétiques
auto-assemblées**

soutenue le 9 juillet 2010, devant le jury composé de :

M. Georges Bossis,	Rapporteur
M. José Teixeira,	Rapporteur
Mme Martine Ben Amar,	Examineur
M. Sébastien Lecommandoux,	Examineur
M. Pierre Levitz,	Examineur
Mme Régine Perzynski,	Directrice de thèse
M. Vincent Dupuis,	Invité

Résumé

Des nanoparticules magnétiques (NPM) de ferrite sont ici assemblées en petits agrégats nanométriques dispersés en milieu aqueux en jouant sur le potentiel d'interaction entre particules ou à l'aide de copolymères partiellement adsorbants.

L'élaboration de ces agrégats de nanoparticules magnétiques de taille contrôlée s'inscrit dans la recherche actuelle de matériaux nanométriques composites, tirant profit d'une part des propriétés d'auto-organisation des colloïdes et des copolymères, et d'autre part des applications nombreuses du magnétisme, notamment en milieu biologique (agents de contraste en IRM, hyperthermie...).

Dans le cadre de cette thèse, des agrégats de nanoparticules magnétiques de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) dispersés en phase aqueuse sont obtenus dans un premier temps en intervenant uniquement sur le potentiel d'interaction entre nanoparticules, en jouant sur les paramètres physico-chimiques du milieu (force ionique, pH) modulant la longueur d'écran de Debye et les charges de surface. Les dispersions obtenues évoluent dans le temps vers des gels thixotropes. La voie de la complexation électrostatique avec un copolymère de poly(triméthylammonium ethylacrylate méthylsulfate)-*b*-poly(acrylamide) $\text{P}(\text{TEA})_n\text{-}b\text{-P}(\text{AM})_m$ partiellement adsorbant est ensuite abordée pour obtenir des agrégats composites qui soient stables en solution et de taille ajustable, formés d'un cœur magnétique dense et d'une couronne externe de polymère pour assurer la stabilité de l'agrégat par répulsion stérique et limiter la complexation à des agrégats de taille finie.

La structure des agrégats et en particulier celle du cœur et de la couronne dans le cas des agrégats composites est étudiée en utilisant différentes techniques complémentaires : la microscopie électronique en transmission pour la morphologie des agrégats, la diffusion de rayonnements aux petits angles (rayons X, neutrons) pour accéder à l'organisation des nanoparticules au sein des agrégats, la diffusion statique de la lumière pour déterminer la stœchiométrie de la complexation, la diffusion dynamique de la lumière pour les mesures de tailles hydrodynamiques quantifiant le volume des couronnes externes. Les propriétés magnétiques des agrégats ainsi que le couplage magnétique des nanoparticules dans les agrégats sont sondées par des mesures d'aimantation (SQUID) et des mesures statiques et dynamiques de biréfringence magnéto-induite.

Enfin, la mise au point d'une voie de complexation sous champ magnétique statique permet l'élaboration de bâtonnets composites aux fortes propriétés magnétiques et de longueurs allant de quelques 100 nm à quelques 10 μm . Les propriétés magnétiques et magnéto-optiques sont sondées à la fois au plan statique et au plan dynamique. En particulier leur réponse magnéto-orientationnelle sous champ dépendant du temps est ici explorée.

Abstract

Magnetic nanoparticles (MNPs) made of iron oxide are used here as main components to obtain structured nanosized aggregates dispersed in aqueous media, either by tuning the interparticle interaction potential or by using semi-adsorbing copolymers.

Designing such magnetic nanoparticles clusters of controlled size matches with the growing interest for composite nanosized organized structures, combining on one hand the co-assembly properties of colloids and copolymers, and on the other hand the numerous interesting applications of magnetism, especially in biological environment (MRI contrast agents, hyperthermia...).

This Ph.D. work describes first how maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and cobalt ferrite (CoFe_2O_4) magnetic nanoparticle clusters, dispersed in an aqueous medium, are obtained by tuning the interparticle interaction potential, which is controlled through the physico-chemical parameters of the aqueous medium (ionic strength, pH) tuning the screening Debye length and the surface charge of the MNPs. These dispersions present ageing properties and evolve towards thixotropic gels.

The electrostatic complexation route with poly(trimethylammonium ethylacrylate methylsulfate)-*b*-poly(acrylamide) (PTEA-PAM), a cationic-neutral block copolymer, is investigated to design stable composite nanoclusters with tunable size and a core-shell structure: a compact structure of magnetic nanoparticles is surrounded by a polymer brush that provides a repulsive interaction between the clusters at short range distance, and drives the finite size complexation of the clusters. The core-shell structure is investigated by several complementary techniques: Transmission Electronic Microscopy gives us the morphology of the clusters, Small Angle X-ray and Neutron Scattering allows to probe the inner organisation of the particles inside the core structure, Static Light Scattering is used to study stoichiometry of the complexation between MNPs and copolymers while Dynamic Light Scattering gives a hydrodynamical estimation of the external shell size of the clusters. Moreover, we focus on magnetic properties of the clusters by combining magnetization measurements (SQUID) and both dynamic and static measurements of magneto-induced birefringence with a “hand-made” experimental setup.

Finally, a new complexation route is developed under static magnetic field to produce elongated macroclusters, or “nanorods”, with tunable length from a few hundreds nanometers to fifty microns. Their magnetic and magneto-optical properties are probed in static and dynamic magnetic fields. Their magneto-orientational response is also investigated under a time-dependent magnetic field.

Remerciements

Je ne remercierai jamais assez les gens qui m'ont aidé au cours de ces années. En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Régine Perzynski, pour son encadrement exemplaire. Ses compétences scientifiques et ses qualités humaines la conduisent à s'investir sans compter pour ses étudiants. Ce fut pour moi un privilège d'avoir pu travailler à ses côtés et d'avoir bénéficié d'une pareille formation aux différentes facettes du difficile mais passionnant métier de la recherche. Je l'en remercie infiniment.

Mes remerciements s'étendent ensuite au premier cercle de personnes avec qui j'ai travaillé au quotidien, Emmanuelle Dubois, Olivier Sandre et Vincent Dupuis au PECSA, Jean-François Berret du laboratoire MSC, et de Jérôme Fresnais qui a été tour-à-tour dans les deux laboratoires, ainsi que les laboratoires Rhodia qui m'ont fourni les matériaux polymères utilisés dans la plupart du travail réalisé. Plus spécialement, je tiens à remercier Emmanuelle pour son efficacité dans son travail et son insoupçonné sens de humour. J'ai encore beaucoup à apprendre de son sens de l'organisation et de sa détermination. Elle est un exemple que j'entreprends (secrètement) de suivre, avec encore bien du mal ! Je remercie Olivier de m'avoir fait profiter de sa culture scientifique impressionnante, de ses compétences techniques, de son aide à la paillasse et de son incroyable gentillesse, faisant de lui une personne-clé au laboratoire. Je remercie Vincent Dupuis pour m'avoir consacré une partie de son temps et appris d'autres aspects du métier. Ce fut une complémentarité particulière, qui je pense me sera utile dans la vie, et je l'en remercie. Cette thèse n'aurait pas eu le même visage sans la contribution de Jean-François Berret et de Jérôme Fresnais dans ce travail. Les agrégats hybrides s'inscrivent dans la continuité du travail de recherche de Jean-François, où il a apporté avec Jérôme Fresnais le génie des idées et du savoir-faire expérimental. Tout deux ont été mes premiers interlocuteurs dans la préparation des agrégats hybrides dans l'annexe du laboratoire à Boucicaut, et ils continuent d'être un moteur de cette thématique qu'ils font avancer à un rythme exemplaire. Je leur dois beaucoup. Je les remercie également pour leur ouverture et leurs conseils, toujours bienvenus, et pour m'avoir fait prendre conscience de certains impératifs dans le monde du travail, quels qu'ils soient.

Je remercie tout particulièrement MM. Georges Bossis et José Teixeira pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail en dépit des contraintes du calendrier. Je remercie Mme Martine Ben Amar, M. Sébastien Lecommandoux et M. Pierre Levitz d'avoir bien voulu prendre part au jury de thèse et d'avoir évalué sous différents angles, mutuellement complémentaires, la qualité de cette thèse.

Je tiens à remercier mes collaborateurs à l'étranger, tout d'abord Yuriy Raikher et Pëtr Melenëv, de Perm, pour leur très bon accueil en Russie et les discussions que

nous avons eu, passionnantes et toujours fructueuses. J'en profite pour souhaiter à Pētr (Piotr) mes meilleurs vœux pour sa prochaine soutenance de thèse. Je remercie chaleureusement les lettons Andrejs Cēbers et Kaspars Ērglis, qui m'ont accueilli à deux reprises dans leur laboratoire à Riga. C'est toujours un plaisir de venir les voir et travailler avec eux! Uz Drīzu redzēsanos! Mes amitiés à Oksana!

De nombreuses personnes ont également pris part, de près ou de loin, à la bonne réalisation de ce travail, et je voudrais rappeler chacune d'entre elles. Je remercie Pascal Bernard et José Gomes à l'atelier pour leur soutien technique. Je remercie chaleureusement Delphine Talbot pour m'avoir fourni les échantillons de ferrofluide de maghémite, et Sophie Neveu ceux à base de ferrite de cobalt. Je remercie également Delphine pour ses nombreux services, sa bonne humeur et sa gentillesse, Sophie Neveu et Aude Michel pour leur service au MET, et Sébastien Abramson pour le MEB. Si je n'ai pas gagné tous mes débats politico-socio-historiographiques avec Sébastien, j'aurais au moins gagné un ami. Je remercie également Véronique Peyre pour son aide précieuse autour de la diffusion dynamique de la lumière, depuis les aspects théoriques jusque dans leurs compréhensions pratiques. Je remercie également Fabrice Cousin pour son aide au Laboratoire Léon Brillouin, comme local contact d'abord puis comme sympathique collaborateur, à qui je dois également du temps de faisceau informel pour des échantillons importants.

Je remercie mes stagiaires, Seiji Kawahara et Fangjia Yan, pour m'avoir aidé à progresser dans mes travaux.

Je n'oublie pas Jean Chevalet pour mille raisons qui font de lui la personne la plus populaire du laboratoire, sinon du bâtiment F! J'ai eu le privilège de partager un moment son quotidien, en lui prenant parfois du temps, toujours passionnant en sa compagnie, pour un service ou des explications, et pour avoir bénéficié de sa réactivité devant n'importe quel problème de bricolage ou d'électronique. Pour sûr qu'il ne fait pas un vœu pieu pour prendre sa véritable retraite!

Je salue mes compagnons de thèse ayant commencé avant ou pendant ma thèse, en particulier Élie Wandersman pour m'avoir guidé dans mes débuts, Vincent Rocher pour ses innombrables anecdotes, Ali pour sa force de caractère et son humour hilarant, Blandine pour sa complicité et son naturel, Fabrice pour sa « zénitude », et Thomas pour sa simplicité, à la hauteur de ses autres qualités humaines.

Je tiens à également saluer les collègues Émanuel, Jean-Michel, Rana et Gilles. Je n'oublie pas non plus la joyeuse équipe du septième, en particulier David, toujours souriant, Serge pour son attention, Marie pour sa bonne humeur et ses explications, Christian pour des échanges toujours plus intéressants.

Plus personnellement, je tiens à remercier du fond du cœur toute ma grande famille, ma mère Neda, mon père Marinko, mes frères Zvonimir et Frano, mes sœurs Tina et Ivana, et également mon oncle Srećko.

Un petit mot pour mon voisin Saïd Tazaïrt qui par son attention et sa bienveillance tout au long de mes études mérite pleinement sa place ici.

Enfin, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance et toute ma tendresse à Monika, ma chère et tendre, qui a subi mon fichu caractère et qui a souffert en premier lieu de mon manque de disponibilité, surtout dans la fameuse « dernière ligne droite ». La soutenance de cette thèse, qui est un peu aussi la sienne, s'annonce pour nous comme la fin d'une longue période d'agitation.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	iv
Remerciements	v
Table des matières	vii
Introduction générale	xi
I Étude bibliographique et modèles théoriques	1
1 Nano-objets magnétiques composites	3
1 Dispersions de NPM dans l'eau	3
1.1 Modèle DLVO modifié	3
1.2 Diagrammes de phase des NPM	8
1.3 Auto-assemblage et notion de transition sol-gel	13
2 Systèmes hybrides co-assemblés	18
2.1 Interactions entre particules et polymères	19
2.2 Auto-organisation des copolymères	22
2.3 Co-assemblage en objets submicroniques	23
2.4 Complexes hybrides de nanoparticules et de copolymère	25
3 Propriétés d'objets magnétiques uniaxes	28
3.1 Ordre magnétique	28
3.2 Couplages magnétiques	29
3.3 Particules ferromagnétiques sous champ statique	32
3.4 Particules magnétiques complexes sous champ statique	39
3.5 Dynamique non-linéaire d'objets magnétiques en champ variable	42
3.6 Relaxation d'un bâtonnet magnétique en champ basculé	44
3.7 Relaxation d'un bâtonnet magnétique en champ tournant	48
II Synthèse des échantillons et techniques expérimentales	53
2 Nanoparticules magnétiques et polyélectrolytes	55
1 Les nanoparticules magnétiques	55
1.1 Synthèse des nanoparticules magnétiques en solution	56
1.2 La stabilisation des nanoparticules à pH neutre	59
1.3 Propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite	61
1.4 Propriétés magnéto-optiques	65
1.5 Nanoparticules de ferrite utilisées	66

2	Les polymères et les polyélectrolytes	67
2.1	Présentation des copolymères	67
2.2	Structure des polymères en solution diluée	68
2.3	Les brosses et les couronnes de polymère	69
2.4	Les polymères de $P(\text{TEA})_n-b-P(\text{AM})_m$	70
3	Techniques expérimentales	73
1	L'observation directe d'objets micro et nanométriques	73
1.1	La microscopie optique	73
1.2	La microscopie électronique en transmission (MET)	74
2	La structure interne des échantillons	75
2.1	La diffusion de rayonnement	76
2.2	Les spécificités des différents rayonnements	88
2.3	Les propriétés de contraste des espèces chimiques utilisées	93
3	Les propriétés physiques, optiques et magnétiques	93
3.1	La magnétométrie	94
3.2	La biréfringence magnéto-induite	95
3.3	La diffusion dynamique de la lumière (DLS)	99
3.4	La zétamétrie laser	101
3.5	Biréfringence dynamique en relaxation libre ou forcée	104
3.6	Dynamique orientationnelle sous champ en microscopie optique	108
III	Résultats et discussion	111
4	Clusters de nanoparticules natives	113
1	Synthèse des clusters de nanoparticules natives	113
1.1	Paramètres expérimentaux de la synthèse	113
1.2	Préparation des échantillons	114
2	Propriétés macroscopiques des dispersions	115
2.1	Transition sol-gel des échantillons à $t_w = 0$	116
2.2	Évolution temporelle des échantillons	117
3	Structure locale des échantillons	118
3.1	Spectres de diffusion $I(q)$ de DXPA	118
3.2	Facteur de structure $S(q)$ des nanoparticules	120
3.3	Évolution temporelle du facteur de structure $S(q, t_w)$	125
3.4	Cinétique de régénération d'un gel secoué	128
3.5	Discussion sur la structure des sols de clusters	130
3.6	Discussion sur la structure des gels	131
3.7	Observation des gels en microscopie optique	138
4	Dynamique de relaxation des clusters de NPM natives	141
4.1	Série 1 : Relaxation des sols âgés de $t_w \sim 10$ jours	143
4.2	Série 2 : Évolution de la relaxation lors de la « 1 ^{re} prise en gel »	146
4.3	Cinétique de régénération des gels secoués	154
5	Conclusion sur l'étude des clusters de NPM natives	155
5.1	Bilan de nos résultats	156
5.2	Place de nos échantillons dans le cadre de la transition sol-gel	158

5	Agrégats hybrides issus d'une complexation rapide	163
1	Présentation et synthèse des échantillons	163
1.1	Méthode de préparation	164
1.2	Les paramètres de la complexation	166
1.3	Notion de stœchiométrie de charges	167
2	Observation directe des échantillons	169
2.1	Observation macroscopique des échantillons	170
2.2	Observation des agrégats en MET (après séchage)	172
3	Propriétés statiques des dispersions	174
3.1	Mesures de diffusion statique de la lumière	174
3.2	Mesures d'aimantation	177
3.3	Biréfringence magnéto-induite en champ statique	178
4	Propriétés dynamiques des dispersions	179
4.1	Fluctuations de translation : analyse par DLS	180
4.2	Fluctuations de rotation : analyse par biréfringence dynamique	182
5	Structure locale des agrégats	186
5.1	Spectres de diffusion $I(q)$ des échantillons B et C	186
5.2	Facteurs de structure $S(q)$ des échantillons B et C	187
5.3	Spectres de diffusion $I(q)$ des échantillons A	191
6	Conclusion sur la synthèse rapide	195
6	Agrégats hybrides préparés par dialyse	197
1	Synthèse des agrégats hybrides par dilution ou dialyse	197
1.1	Préparation des réactifs	198
1.2	Préparation des échantillons en champ nul	199
1.3	Préparation des échantillons sous champ magnétique	199
2	Morphologie des agrégats préparés en champ nul	200
2.1	Observation en DLS	200
2.2	Observation en MET	201
3	Morphologie des objets préparés sous champ	202
3.1	Observation en microscopie optique	202
3.2	Observation en microscopie électronique	203
4	Structure interne des bâtonnets magnétiques	204
5	Conclusion sur la synthèse par dialyse ou dilution	215
7	Propriétés magnéto-orientationnelles des bâtonnets hybrides	219
1	Mesures d'aimantation des bâtonnets sous champ	220
1.1	Mesures de susceptibilité magnétique à $T = 300$ K	220
1.2	Aimantation des bâtonnets gelés sous champ (FC)	224
1.3	Mesure de l'aimantation à température ambiante	228
2	Biréfringence statique des bâtonnets sous champ	231
3	Relaxation forcée de bâtonnets individuels	233
4	Relaxation forcée de biréfringence de bâtonnets	234
5	Relaxation de bâtonnets en champ tournant	239
5.1	La transition entre régimes synchrone et asynchrone	239
5.2	Le régime synchrone $\omega < \omega_c$	239
5.3	Le régime asynchrone $\omega > \omega_c$	239

5.4	La vitesse angulaire moyenne $\bar{\Omega}$ en régime asynchrone	241
5.5	L'évolution de ω_c en fonction du champ H	242
5.6	L'effet de l'ellipticité du champ magnétique appliqué	242
5.7	Représentation des 3 régimes de rotation en champ tournant .	245
6	Perspectives et applications	247
8	Conclusion générale	251
A	Informations complémentaires	255
1	Expression de la friction de rotation f_η ressentie par le bâtonnet . . .	255
1.1	Modèle de l'ellipsoïde prolata	255
1.2	Modèle du cylindre allongé	256
2	Système d'unités électromagnétiques	258
3	Liste des abréviations	258
	Bibliographie	261

Introduction générale

Les objets magnétiques submicroniques suscitent un vif intérêt en biophysique ou en matière molle tout comme dans de nombreuses autres disciplines [1,2]. En particulier, ils peuvent entrer dans la composition de micro-outils « actifs » à l'échelle 10 nm – 10 μ m, permettant de sonder la matière vivante, ou entrant dans la conception de micro-machines.

La réalisation de tels objets magnétiques micro-manipulables d'échelle intermédiaire entre celle du monodomaine magnétique (~ 10 nm) et l'échelle macroscopique peut-être approchée de deux façons opposées : d'un côté, l'approche *top-down*, qui cherche à adapter différents savoir-faire à plus petite échelle dans une logique de miniaturisation, elle est peu précise mais généralement maîtrisée à l'échelle macroscopique ; de l'autre, l'approche *bottom-up*, où l'on part de constituants élémentaires bien définis et l'on cherche à les combiner en de nouveaux objets inédits. C'est cette seconde approche qui nous intéresse ici. Elle pose la question de la *synthèse des constituants élémentaires* dans un premier temps, et ensuite de la *maîtrise de leur assemblage* et de leur organisation, laquelle est particulièrement sensible aux propriétés de chacun des constituants.

L'utilisation des nanoparticules magnétiques (NPM) comme constituants élémentaires offre un grand potentiel dans l'élaboration d'objets magnétiques divers. Leur stabilisation colloïdale dans un solvant a permis la réalisation des premiers ferrofluides, c'est-à-dire des liquides magnétiques dotés de fortes propriétés magnétiques, capables de se déformer et de se déplacer sous l'influence de forces magnétiques (figure 1). Leurs propriétés originales ont donné lieu dès les années 1960 à un certain nombre d'applications, comme les paliers à vide, les systèmes de joints liquides (dans tous nos disques durs modernes) ou certaines bobines de haut-parleurs [3]. Depuis, de nombreux autres domaines de la recherche fondamentale et appliquée s'intéressent aux nanoparticules magnétiques avec des retombées aussi variées que la furtivité anti-radar [4], le stockage de l'information [5], l'imagerie médicale [6] ou les traitements contre le cancer [7]. Les particules magnétiques de taille micronique présentent des applications comme fluide magnéto-rhéologique [8–10].

La réalisation de structures sub-micrométriques à base de NPM ouvre pour sa part des perspectives comme sonde magnétique passive ou active, comme agents de contraste en IRM [6], comme sonde microrhéologique, [11] ou encore comme actuateur dans des circuits microfluidiques, telles que des vannes ou des mélangeurs.

Pour y parvenir, la manipulation des objets un à un à l'échelle du nanomètre n'est ni aisée ni toujours possible. Au contraire, l'utilisation de diverses stratégies basées sur les propriétés d'auto-organisation de la matière à petite échelle sont en revanche très prometteuses [12, 13]. En contrôlant les interactions particulières intervenant

entre les différentes espèces, au moyen de variables locales ou macroscopiques, on peut effectivement guider l'organisation des composants sans avoir à les manipuler individuellement.

Les processus à l'œuvre dans la constitution du vivant illustrent à des niveaux de complexité variables le potentiel immense de l'approche *bottom-up* lorsque l'organisation de la matière est maîtrisée. de la constitution des parois cellulaires à partir de phospholipides, à l'élaboration et la maturation de protéines fonctionnelles à partir des acides aminées qui les constituent, tous ces phénomènes exploitent les propriétés particulières de briques élémentaires bien précises, et suivent un assemblage bien contrôlé pour conduire à la structure désirée. Si la matière organique présente des capacités d'auto-organisation particulièrement séduisantes pour l'ingénierie des matériaux nanométriques, elle n'offre qu'un petit nombre d'exemple en matière de magnétisme. Pour améliorer leur sensibilité aux champs magnétiques extérieurs, certains organismes ont ainsi développé des structures hybrides organiques / inorganiques, telles que les célèbres pigeons voyageurs [14] ou les moins connues bactéries magnétotactiques [15–17]. Ces organismes démontrent ainsi le potentiel de cette approche *bottom-up* dans la conception de matériaux hybrides organiques/inorganiques, magnéto-sensibles et biocompatibles, à l'échelle sub-micronique [2].

Envisageons dans un premier temps l'auto-organisation structurée d'espèces identiques à l'échelle mésoscopique. Les possibilités offertes par les molécules organiques (surfactants, phospholipides, copolymères, protéines, etc.) sont très nombreuses. Les surfactants et les copolymères à blocs présentent en ce sens des capacités à former des arrangements spontanés périodiques de géométrie variée (micelles, vésicules, phases lamellaires ou bicontinues, phases cristal liquide) [18]. Pour sa part, l'auto-assemblage d'espèces inorganiques est également rencontré à ces échelles. Citons par exemple les arrangements de nanoparticules d'or ou de rhodium dans des super-réseaux cristallins au sein d'agrégats sphériques mésoscopiques [19, 20].

Le co-assemblage d'espèces différentes démultiplie les possibilités d'organisation de ces briques élémentaires, et permet en particulier l'élaboration de structures mixtes hybrides organiques-inorganiques [13]. Parmi les objets résultant du co-assemblage de molécules organiques, on trouve des complexes formés à partir de polyélectrolytes et de protéines [21–24], de copolymère et de protéines [25–27], de copo-

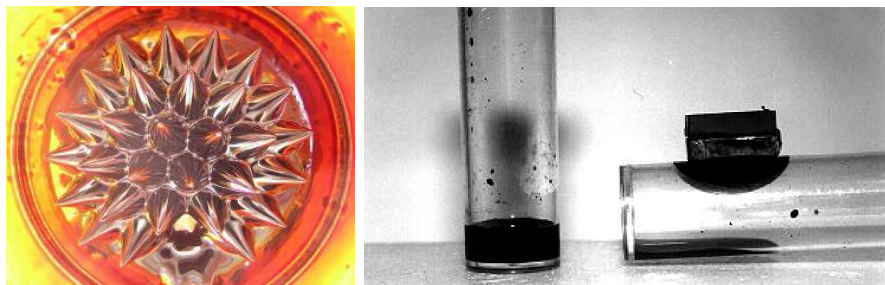


FIGURE 1 – Exemple de déformation et de lévitation d'un ferrofluide concentré, respectivement sous l'effet d'un champ magnétique et d'un gradient de champ magnétique (à une concentration typique de $\phi \sim 10$ à 20%).

lymère et de homopolymère [28–32], de couples de copolymères complexés [30,33–35], de copolymère et d’ADN [36,37], de copolymères et de surfactants [38–44], de polypeptides avec d’autres copolymères [45,46], etc. On trouve ainsi dans la littérature des structures résultant du co-assemblage d’espèces organique-inorganiques, et qualifiés pour cela de complexes hybrides. Parmi ces objets, on trouve à partir de copolymère à blocs et de nanoparticules des structures supermicellaires de forme « cœur-coquille » [6,47–52] ou d’autres en vésicules [50–56], en microgels [57–62], ou en cristaux photoniques [63,64].

Les propriétés spécifiques des composants utilisés permettent de former des objets aux propriétés nouvelles, pouvant servir de sonde active ou passive ou comme micro-outil. Équiper ces objets de fortes propriétés magnétiques les rend particulièrement intéressants dans la mesure où les milieux biologiques sont diamagnétiques. En fabriquant des objets à base de nanoparticules magnétiques, on peut obtenir des nano-objets ou des micro-objets manipulables par un champ magnétique appliqué depuis l’extérieur du milieu à étudier.

On trouve pour ces ces objets magnétiques de taille mésoscopique des applications comme sonde micro-rhéologique [11,65–68], comme agent de contraste en IRM [6,69–71], ou encore comme moyen d’appliquer un chauffage local par hyperthermie [7,69,72]. La possibilité de les utiliser comme micro-actuateur dans des circuits microfluidiques [73–77], ou comme micronageur [78–80] est également très étudiée. Dans les milieux biologiques, l’accumulation des objets magnétiques dans les zones à forts gradients de champ est exploité pour concentrer dans les organes ciblés les médicaments qui sont couplés à ces objets [69,70,81]. La reconnaissance de champ magnétiques très faibles grâce à des détecteurs SQUID ou GMR permet l’élaboration de puces de détection d’anticorps [82–86].

Cependant comment ajuster les propriétés magnétiques de ces objets ? Il est tout d’abord nécessaire de maîtriser l’organisation spatiale des NPM au sein de ces superstructures, et son évolution avec l’environnement physico-chimique.

Différents moyens d’auto-organisation des nanoparticules dans une dispersion peuvent être mis en œuvre :

- par l’agrégation de NPM seules suivant un processus de type DLCA [87] ou RLCA [88], menant généralement à une structure fractale macroscopique ;
- par le co-assemblage avec des espèces organiques conduisant à une organisation issue d’interactions non-spécifiques (complexation électrostatique [6,47,48,89–92], interaction hydrophobe [50–52], etc.) ou spécifiques en exploitant des interactions de type clé-serrure (ADN [93–96], biotine-streptavidine [97,98], thymine – diaminotriazine [99,100], ou purement morphologiques [101], etc.).
- par l’utilisation d’un champ extérieur, scalaire (température [102], force ionique [103], pH [104,105], concentration [48,106,107]), vectoriel (champ magnétique [9,10,108,109], électrique [109]) ou tensoriel (contrainte d’écoulement [10,110]). Ces différents paramètres conduisant à différents types d’objets isotropes ou anisotropes, orientés ou non [1,111].

Une combinaison de ces différents moyens peut conduire à des objets multicomposants, multiphasiques ou multiéchelles. L’auto-organisation entre particules inorganiques et molécules organiques peut également servir à coordonner la croissance de certains cristaux sans pour autant entrer dans la composition de ces derniers [112–114].

Dans tous ces scénarios, l'agrégation nécessite une interaction attractive entre objets pour assurer la cohésion de la structure formée, mais souvent l'interaction attractive seule mène à une floculation ou une structure fractale désorganisée de type DLCA, qui percole à l'échelle macroscopique. Il est donc nécessaire de contrôler ce processus d'agrégation par un effet antagoniste :

- soit en isolant physiquement les objets dans des régions disjointes, c'est ce qu'on obtient par exemple dans les synthèses en microémulsion [115–120] ou en séchage de spray [121, 122] ;
- soit en appliquant des interactions répulsives modulables, d'origine électrostatique (ce que nous étudierons dans un premier temps avec l'auto-assemblage de NPM seules) ou d'origine stérique (ce que nous étudierons ensuite avec le co-assemblage de NPM et de copolymère partiellement adsorbant) ;
- soit en éteignant temporairement les interactions attractives entre objets avant leur mélange, puis en les rétablissant progressivement (ce qu'on étudiera en réduisant l'intensité des interactions électrostatiques attractives entre espèces co-assemblées)

La phase d'assemblage de ces espèces nécessite un processus d'évolution du système vers un état abaissant son énergie libre. Cependant, l'état favorisé au cours de cette étape d'assemblage peut être piloté par un processus lent favorisant l'état thermodynamiquement le plus stable, ou au contraire par un processus rapide piloté par la cinétique de la réaction. Le rapport des temps de diffusion et de réaction des espèces interagissantes est donc déterminant pour la forme et la structure des objets formés. Nous nous intéresserons ainsi successivement aux structures obtenues dans le cas $\tau_{\text{diffusion}} \gg \tau_{\text{réaction}}$ à partir de la complexation rapide de NPM et de copolymères de charge opposée, puis nous étudierons le cas opposé $\tau_{\text{diffusion}} \ll \tau_{\text{réaction}}$ où les structures obtenues sont plus favorisées par un équilibre thermodynamique. L'application d'un champ magnétique statique lors du co-assemblage de ces espèces sera également étudié.

Organisation de ce manuscrit

Cette thèse s'organise en trois parties, une première bibliographique, une seconde présentant les nanoparticules et les copolymères utilisés dans ce travail ainsi que les techniques expérimentales employées, et une troisième partie consacrée aux résultats et à leur discussion.

Le chapitre 1 traite dans un premier temps des concepts de stabilité colloïdale des dispersions de NPM et des transitions de phase induites par le contrôle du potentiel d'interaction de paire de NPM, dans une approche de type DLVO. Le co-assemblage d'espèces organiques et inorganiques est ensuite décrit en retenant les principaux arguments à l'origine de la morphologie des objets fabriqués. Les propriétés magnétiques et magnéto-orientationnelles sont ensuite décrites pour des objets uniaxes aux propriétés magnétiques variables, en champ magnétique statique puis en champ magnétique variable, dans différentes géométries.

Le chapitre 2 décrit les propriétés physico-chimiques des nanoparticules magnétiques et des copolymères utilisés dans ce travail, et constitue un recueil d'informa-

tion auquel on se référera dans le reste du manuscrit.

Le chapitre 3 présente les techniques expérimentales les plus utilisées dans cette démarche expérimentale : les techniques d'observations directes (microscopie optique et électronique) pour l'observation de la morphologie des objets, les techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles (neutrons et rayons X) pour sonder leur structure interne, et ensuite d'autres techniques particulières permettant de sonder les propriétés physiques, optiques et magnétiques de nos échantillons (aimantation, biréfringence magnéto-induite statique et dynamique, diffusion dynamique de la lumière, microrhéologie magnétique suivie au microscope).

Le chapitre 4 s'intéresse à l'auto-assemblage de nanoparticules magnétiques sous le seul contrôle du potentiel d'interaction de paire, via les paramètres expérimentaux extérieurs (pH, force ionique, concentration, nature et taille des particules). Nous étudierons notamment la croissance des clusters par diffusion de rayonnement et par relaxation de biréfringence magnéto-induite en champ faible, et mettrons en évidence des phénomènes de vieillissement et d'évolution vers des gels thixotropes que nous caractériserons.

Le chapitre 5 est consacré à la synthèse et l'analyse d'objets hybrides obtenus par co-assemblage de NPM et de copolymères partiellement adsorbants sous l'effet d'une complexation électrostatique rapide. Les interactions attractives entre espèces sont alors modulées par les répulsions stériques entre les blocs neutres du copolymère. La confrontation des résultats obtenus par diffusion de rayonnement et par biréfringence magnéto-induite met en évidence pour ces objets une structure cœur-coquille.

Le chapitre 6 poursuit l'étude de complexes hybrides formés des mêmes NPM et copolymères en procédant cette fois à un écrantage temporaire des interactions électrostatiques attractives entre objets avant leur mélange, puis en les rétablissant progressivement. L'effet d'un champ magnétique statique appliqué lors de la synthèse de ces espèces hybrides est également suivi. Il conduit à la fabrication de micro-bâtonnets magnétiques magnéto-orientables.

Le chapitre 7 s'intéresse aux propriétés magnétiques et magnéto-orientationnelles de ces micro-bâtonnets, et fournit une illustration de leurs comportements sous l'effet d'un champ magnétique dépendant du temps dans différentes géométries.

Première partie

Étude bibliographique et modèles théoriques

Chapitre 1

Nano-objets magnétiques composites

Dans ce chapitre introductif, nous nous intéressons successivement aux conditions entraînant la stabilité colloïdale des nanoparticules magnétiques en solution ou au contraire menant à leur agrégation, puis aux possibilités qu'offre le co-assemblage de nanoparticules, magnétiques ou non, avec d'autres espèces organiques ou inorganiques, et enfin nous présentons les propriétés magnéto-orientationnelles caractéristiques d'objets magnétiques simples lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique statique ou variable.

1 Dispersions de NPM dans l'eau

Sous certaines conditions physico-chimiques, des NPM peuvent être dispersées dans un solvant aqueux (ferrofluides ioniques) ou organique (ferrofluides huileux). Elles forment dans les deux cas une dispersion colloïdale stable lorsque les répulsions à courte portée entre NPM empêchent leur agrégation, l'agitation thermique se chargeant de maintenir chacune des particules en suspension [123]. Cette stabilité colloïdale est recherchée dans la plupart des utilisations des ferrofluides, mais peut aussi être modulée pour obtenir une suspension de deux phases liquides [124], ou bien pour initier une agrégation entre NPM afin de former des clusters de façon contrôlée. Pour savoir dans quelle mesure de tels clusters sont réalisables et s'ils peuvent être obtenus avec nos systèmes sans entraîner une précipitation macroscopique des NPM, intéressons-nous dans un premier temps aux interactions auxquelles sont soumises les NPM d'un ferrofluide, puis aux diagrammes de stabilité connus résultant de ces interactions, et finalement aux assemblages de nanoparticules pouvant être obtenus en contrôlant ces interactions.

1.1 Modèle DLVO modifié

La stabilité colloïdale est généralement décrite via son potentiel d'interaction de paire $U(r)$. En particulier, ce potentiel $U(r)$ permet d'évaluer le caractère en moyenne attractif ou répulsif des interactions entre particules, en introduisant le second coefficient A_2 du développement du Viriel de la pression osmotique Π [125] :

$$A_2 = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-U(r)/k_B T}) d^3\vec{r} \quad \begin{cases} A_2 > 0 \Rightarrow \text{répulsif} \\ A_2 < 0 \Rightarrow \text{attractif} \end{cases} \quad (1.1)$$

où $k_B T$ représente l'énergie des fluctuations thermiques. Ce coefficient A_2 est homogène à un volume et correspond dans le cas du modèle de sphères dures à $4V_{\text{NP}}$, où V_{NP} est le volume d'une particule. Le formalisme des gaz moléculaires est couramment utilisé pour décrire les dispersions de particules colloïdales dans un solvant, en raison des nombreuses analogies existantes. Ainsi le développement du Viriel de la pression osmotique de la dispersion en fonction de la fraction volumique ϕ s'écrit :

$$\frac{\Pi V_{\text{NP}}}{k_B T} = \phi + \frac{A_2}{V_{\text{NP}}} \phi^2 + \dots \quad (1.2)$$

On reconnaît au premier ordre en ϕ la loi des gaz parfaits, où $\phi = N_{\text{NP}} V_{\text{NP}} / V_{\text{tot}}$, avec N_{NP} le nombre de particules dans le milieu et V_{tot} le volume du système. Cette loi est généralement vérifiée lorsque $\phi \ll 1$, valable lorsque les interactions entre NPM sont d'intensité modérée. La prise en compte des interactions par le coefficient A_2 entraîne respectivement une augmentation ou une diminution de la pression osmotique Π de la dispersion lorsque les interactions entre NPM sont répulsives ($A_2 > 0$) ou attractives ($A_2 < 0$).

Le modèle DLVO [126, 127] a été introduit pour expliquer la stabilité colloïdale des dispersions de particules sphériques non-magnétiques dans un solvant. Ce potentiel résulte de l'addition du potentiel d'interaction attractif entre particules, dû aux forces de van der Waals, et du potentiel répulsif, dû aux répulsions électrostatiques. Le profil de l'énergie d'interaction de paire $U(r)$ ainsi obtenu est un modèle simple qui permet d'expliquer la stabilité colloïdale ou la floculation d'une dispersion.

Ce modèle est une approximation intéressante mais cependant incomplète pour décrire les systèmes agrégés puisqu'il néglige les interactions à n corps, la forme des objets et également l'existence d'interactions anisotropes. Il peut toutefois nous permettre de comprendre la balance des interactions en présence entre nos NPM en solution, prenant en compte les interactions magnétiques dipolaires moyennes [128, 129].

Bilan des interactions entre NPM

En l'absence de champ magnétique, les interactions entre NPM peuvent s'écrire comme la somme de différents termes, parmi lesquels :

- la répulsion stérique de cœur dur ;
- l'interaction de van der Waals ;
- l'interaction électrostatique ;
- l'interaction magnétique dipolaire.

Nous allons envisager successivement chacune de ces interactions. Leur expression nous servira dans nos développements du chapitre 4.

La répulsion stérique de cœur dur

Pour un modèle de sphères dures de rayon R_{HS} , la répulsion est définie par un potentiel infini au contact :

$$U_{\text{HS}}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq 2R_{\text{HS}} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.3)$$

Ce rayon de sphère dure R_{HS} peut être le rayon physique R_{NP} des NPM, ou un rayon apparent augmenté de l'épaisseur h d'une couche de molécules adsorbées, tel que le citrate, ou le polyacrylate. L'effet de cette couche sur les interactions de van der Waals entre NPM est négligeable dans la plupart des cas.

L'interaction de van der Waals

Elle est proportionnelle à la constante de Hamaker A du couple NPM–solvant, qui dépend de la polarisabilité des matériaux constituant les NPM et le solvant. Pour des particules sphériques de rayon R , elle s'écrit :

$$\frac{U_{vdW}(r)}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4R^2}{r^2} \right) \right] \quad (1.4)$$

Les constantes de Hamaker des ferrites que l'on utilisera, la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), présentent dans l'eau des valeurs estimées respectivement à 10^{-19} J [128] et $9 \cdot 10^{-21}$ J [130]. Leurs valeurs peuvent changer en présence d'une couche de surface de nature différente [131, 132], notamment pour les ferrofluides citratés [128].

L'interaction électrostatique

Les nanoparticules chargées se comportent comme des macro-ions dont la charge est partiellement écrantée en solution par les contre-ions. Les interactions électrostatiques entre ces macro-ions en solution résultent essentiellement de deux contributions : une première d'origine coulombienne, où les espèces électriquement chargées s'attirent entre signes opposés et se repoussent quand elles sont de même signe ; une seconde contribution d'origine entropique, liée au confinement d'origine coulombienne des contre-ions au voisinage des nanoparticules chargées, défavorisant le rapprochement des NPM de même signe. En pratique, ces interactions sont toujours répulsives dans un sol de NPM identiques, et sont un élément stabilisateur de la dispersion à l'équilibre. Ces interactions étant dominées par le rôle des contre-ions dans l'écrantage des charges des macro-ions, elles dépendent de la quantité et de la nature des ions en solution ainsi que de la courbure des NPM et de leur charge de surface.

Introduisons la longueur caractéristique de Debye-Hückel, notée usuellement κ^{-1} , correspondant à l'épaisseur caractéristique de la couche diffuse des contre-ions [133] :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{e^2 \sum_i z_i^2 c_i}} \quad (1.5)$$

$$\kappa^{-1}(\text{nm}) \approx \frac{0,304}{\sqrt{I_{\text{ion}}(\text{M})}} \quad (1.6)$$

où e est la charge élémentaire, $\epsilon_0 \epsilon_r$ la permittivité diélectrique du milieu, z_i la valence des ions et c_i leur concentration en solution. Puisque seule la quantité de sel est susceptible de varier dans l'eau, on utilise communément l'expression 1.6 en introduisant la force ionique I_{ion} de la solution :

$$I_{\text{ion}} = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (1.7)$$

La description des répulsions électrostatiques entre NPM chargées en milieu aqueux a été traitée par Ivanov [134] dans le cadre d'une théorie LSA, ou *Linear Superposition Approximation*. Cette description propose un terme électrostatique lié à une couche diffuse de contre-ions d'épaisseur $\sim \kappa^{-1}$ et prend en compte les effets de courbure pour le cas $\kappa a > 1$, où a est le rayon effectif des particules. Ce terme répulsif est obtenu par une résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann au troisième ordre en Ψ , le potentiel électrostatique. Elle est valide lorsque les couches diffuses des NPM ne s'interpénètrent pas, c'est-à-dire pour une fraction volumique en NPM suffisamment faible $\phi_{\text{NP}} < [\kappa a / (1 + \kappa a)]^3$. En outre, cette description ne suppose pas la saturation de la charge de surface σ des NPM, contrairement à d'autres modèles plus simples utilisant cette simplification [135].

Le terme d'interaction électrostatique décrit par ce modèle pour décrire la répulsion entre deux sphères chargées s'écrit dans le système d'unités international comme [134] :

$$\frac{U_{elec}(r)}{k_B T} = \frac{64 \pi k_B T \epsilon_0 \epsilon_r a^2}{e^2} \tanh^2 \left(\frac{e \sqrt{B} \Psi_0}{4 k_B T} \right) \frac{e^{-\kappa(r-2a)}}{r} \quad (1.8)$$

$$\text{avec } \Psi_0 = \frac{k_B T}{2e \sqrt{B}} \text{Asinh} \left(\frac{2e \sqrt{B} a \sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T (1 + \kappa a)} \right) \quad (1.9)$$

$$\text{et } B(\kappa a) = \frac{\kappa^2 a^2}{2} [2 e^{4\kappa a} E_1(4\kappa a) - e^{2\kappa a} E_1(2\kappa a)] \quad (1.10)$$

où Ψ_0 est le potentiel électrostatique de surface des particules. On introduit également la fonction $E_1(x)$ qui désigne une exponentielle intégrale¹ définie comme :

$$E_1(x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad (1.11)$$

Lorsque $\kappa a \gg 1$, l'expression de la fonction $B(\kappa a)$ peut être approximée par le développement suivant :

$$B(\kappa a) \approx \frac{1}{16} \left[1 - \frac{3}{2\kappa a} + \frac{21}{8(\kappa a)^2} - \frac{45}{8(\kappa a)^3} + \dots \right] \quad (1.12)$$

Néanmoins, cette expression n'est pas valable pour $1 < \kappa a < 10$, comme nous pouvons le voir sur la figure 1.1. C'est en particulier le cas de certains de nos échantillons de NPM natives à pH acides étudiés dans le chapitre 4.

Parmi les limites à ce modèle, la taille finie des contre-ions en solution n'est pas prise en compte, notamment pour les ions citrates qui présentent un comportement proche d'un électrolyte 1:1 d'après [123, 128].

L'interaction magnétique dipolaire

Les interactions magnétiques dipolaires sont anisotropes et dépendent de l'orientation des dipôles $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$:

$$\frac{U_{\text{mag}}(r_{i,j})}{k_B T} = \frac{\mu_0}{k_B T} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (1.13)$$

1. Dans la référence [134], l'auteur définit la fonction $\text{Ei}(x)$ avec la définition conventionnelle de la fonction $E_1(x)$. Nous corrigeons ici cette notation. Rappelons au passage que $E_1(x) = -\text{Ei}(-x)$.

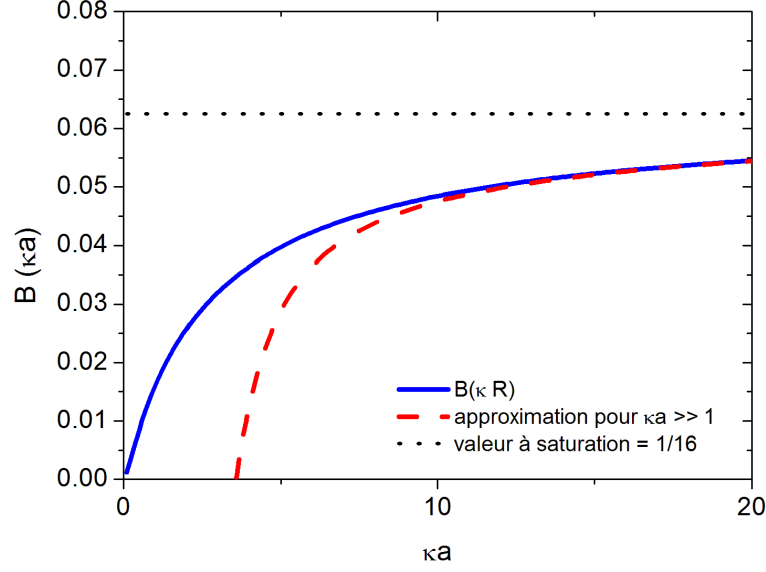


FIGURE 1.1 – Valeurs exacte et approchée pour $\kappa a \gg 1$ du paramètre de saturation de la charge B des NPM d’après le modèle de Ivanov [134].

où $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ est la perméabilité magnétique du vide.

Selon l’orientation mutuelle des dipôles et leur position respective, cette interaction peut être attractive ou répulsive. Pourtant, si les NPM peuvent tourner librement, ces interactions sont en moyenne toujours attractives. Pour prendre en compte ces interactions moyennes, on introduit le paramètre d’interaction dipolaire magnétique $\gamma(r)$:

$$\begin{aligned} \gamma(r) &= \frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{k_B T r^3} \\ &= \frac{\mu_0 m_s^2}{k_B T} \left(\frac{\pi d^3}{6} \right)^2 \frac{1}{r^3} \end{aligned} \quad (1.14)$$

Pour une distribution stable de NPM dispersées dans un solvant, on peut définir une valeur moyenne $\bar{\gamma}$ de ce paramètre, à partir de la fraction volumique ϕ en NPM dans le milieu [129] :

$$\bar{\gamma} = \mu_0 m_s^2 \frac{\pi d^3}{6} \frac{\phi}{k_B T} \quad \text{où} \quad \phi = \frac{\pi d^3}{6} \frac{1}{\bar{r}^3} \quad (1.15)$$

Le paramètre $\bar{\gamma}/\phi$ étant une constante propre aux NPM quelle que soit leur fraction volumique ϕ , nous l’utiliserons pour caractériser les NPM utilisées. On peut alors récrire le paramètre $\gamma(r)$ en fonction de $\bar{\gamma}/\phi$:

$$\gamma(r) = \left(\frac{\bar{\gamma}}{\phi} \right) \frac{\pi d^3}{6} \frac{1}{r^3} \quad (1.16)$$

Notons que l’utilisation du paramètre $\lambda = \frac{\bar{\gamma}}{24\phi}$ est parfois préféré dans la littérature [136], cependant nous ne l’utiliserons pas pour ne pas le confondre avec le facteur de champ effectif que l’on introduira dans l’équation 1.55.

À partir de ce paramètre d'interaction dipolaire $\gamma(r)$, l'énergie moyenne d'interaction dipolaire magnétique dans le cas de NPM libres de tourner s'écrit :

$$\left\langle \frac{U_{\text{mag}}}{k_B T} \right\rangle_{\text{weak}} = -\frac{\gamma^2(r)}{48\pi^2} \quad \text{pour } \gamma(r)/4\pi \ll 1 \quad (1.17)$$

$$\left\langle \frac{U_{\text{mag}}}{k_B T} \right\rangle_{\text{strong}} = -\frac{\gamma(r)}{2\pi} \quad \text{pour } \gamma(r)/4\pi \gg 1 \quad (1.18)$$

où la notation entre crochets désigne une moyenne d'ensemble sur l'orientation relative des dipôles $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$, situés à une distance r l'un de l'autre.

Réunissant toutes ces interactions, nous pouvons former un potentiel d'interaction $U(r)$ de type DLVO modifié, tel qu'illustré sur la figure 1.2. Il présente comme le potentiel DLVO standard un minimum primaire au voisinage de $r = 2R$, protégé par une barrière de potentiel U_w plus ou moins haute associée au maximum de $U(r)$. Pour de fortes valeurs de I_{ion} , un minimum secondaire apparaît, associé à des valeurs de $U(r)$ négatives.

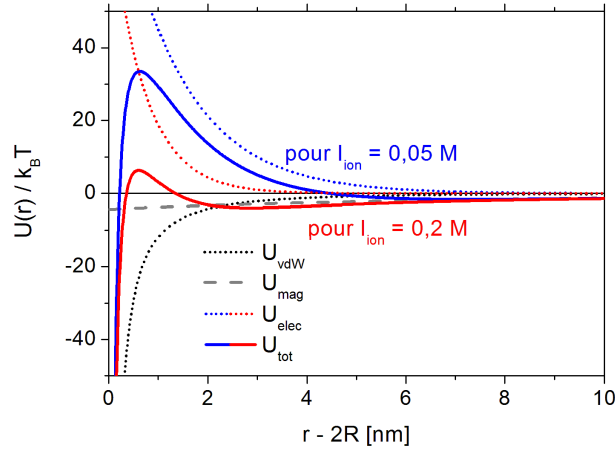


FIGURE 1.2 – Exemple de modèle DLVO modifié ($d_0 = 20$ nm, $\bar{\gamma}/\phi = 52$, $A = 10^{-19}$ J, couplage magnétique fort).

1.2 Diagrammes de phase des NPM

La stabilité colloïdale d'une dispersion de particules peut être déduite du calcul de l'énergie libre du système colloïdal. À partir du profil d'interaction de paire $U(r)$ entre deux particules isolées, J.-M. Victor et J.-P. Hansen [137] ont montré qu'on pouvait dans certains cas avoir une séparation de phase réversible ou irréversible pour des colloïdes non-magnétiques, menant respectivement à une décomposition spinodale « liquide-gaz » ou à une coagulation. Ce résultat a été établi en considérant un modèle DLVO standard impliquant un minimum primaire et un minimum secondaire. Dans ce modèle, le minimum primaire est rendu inaccessible lorsqu'une barrière de potentiel U_w grande devant $k_B T$ doit être franchie pour l'atteindre. Le minimum secondaire de profondeur $-U_h$ correspond à une situation où les particules ne sont pas au contact. On distingue alors un régime répulsif à courte portée d'un

régime attractif à longue portée. Le calcul de l'énergie libre du système colloïdal, calculé par une théorie de perturbation, a permis de montrer que la dispersion peut être monophasique, diphasique ou précipitée. La zone diphasique est formée par décomposition spinodale dans un domaine intermédiaire de salinité de la solution, grâce à l'existence du minimum secondaire, tandis que la précipitation est liée au franchissement de la barrière de potentiel U_w permettant aux particules l'accès au minimum primaire. Ces deux séparations de phase sont illustrées sur la figure 1.3. La décomposition diphasique d'une suspension non-magnétique a été en pratique observée pour des particules colloïdales très grosses, de l'ordre de $d \approx 1 \mu\text{m}$ [138], mais la présence d'interactions attractives magnétiques dans les ferrofluides permet d'avoir des séparations de phase similaires pour des particules nettement plus petites [128, 139, 140].

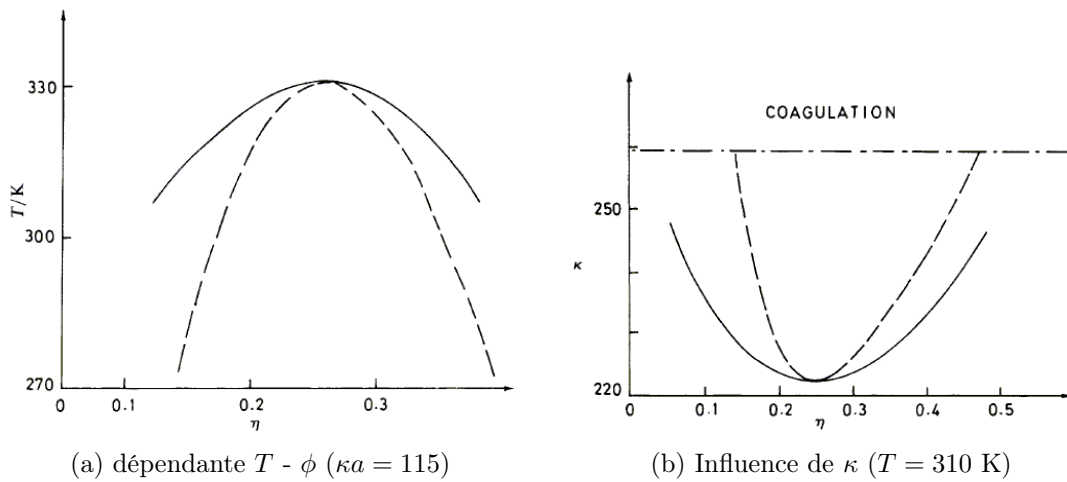


FIGURE 1.3 – Diagramme de stabilité d'une dispersion colloïdale non-magnétique calculé par Victor et Hansen [137] à partir d'un modèle DLVO traité en perturbation (ici $\eta = \phi$, $A = 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\Psi_0^2 = 8,3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). On distingue une courbe spinodale (trait discontinu) et une courbe de coexistence (trait plein) dans une zone intermédiaire de température (a) ou de longueur d'écran (b), puis une coagulation sous forme de floc des particules lorsque les répulsions sont insuffisantes.

Décrire le diagramme de phase des NPM dans sa globalité est difficile du fait des nombreux paramètres susceptibles d'y jouer un rôle et de la difficulté à les contrôler tous. Aussi, seules certaines zones restreintes ont été étudiées, en se limitant à la variation de certains paramètres, et pour des NPM à la stabilisation électrostatique particulière. Deux types de ferrofluides ioniques à base de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ont été particulièrement étudiés : les ferrofluides citratés dans la limite d'une charge de surface saturée, et dans une moindre mesure, les ferrofluides basiques et les ferrofluides acides, à charge de surface variable.

Cas des ferrofluides citratés, à charge de surface saturée

Ces nanoparticules présentent une couche de citrate à leur surface leur assurant une charge de surface saturée d'environ $\sigma = 2 \text{ e}^-/\text{nm}^2$, leur conférant une charge

électrique négative assurant leur stabilité à $\text{pH} \geq 4$. La présence de citrate à la surface de ces particules augmente le rayon apparent R_{HS} de la répulsion de cœur dur des NPM, et empêche l'accès au minimum primaire tant que la couche de citrate à leur surface reste adsorbée. Leur potentiel $U(r)$ est donc un potentiel répulsif à courte portée et attractif à longue portée. La préparation de ces NPM est décrite en détail dans le chapitre 2 p. 56.

Le diagramme de phase $\Pi - \phi$ des ferrofluids citratés a été déterminé suite à de nombreuses observations par Dubois *et al.* [128, 139, 140] et est présenté sur la figure 1.4. L'utilisation de la pression osmotique Π et de la fraction volumique ϕ en NPM permet de la comparer aisément au développement du Viriel de la relation 1.2. En première approximation, la dispersion de NPM peut être décrite par un gaz de van der Waals, avec un terme d'interaction A_2 modulant la loi des gaz parfaits ($\Pi V_{\text{NP}}/k_B T = \phi$). Celle-ci se retrouve dans le cas $A_2 = 0$. Dans ce formalisme, on peut représenter les différentes configurations stables du ferrofluide en fonction de la fraction volumique ϕ et la pression osmotique Π des NPM.

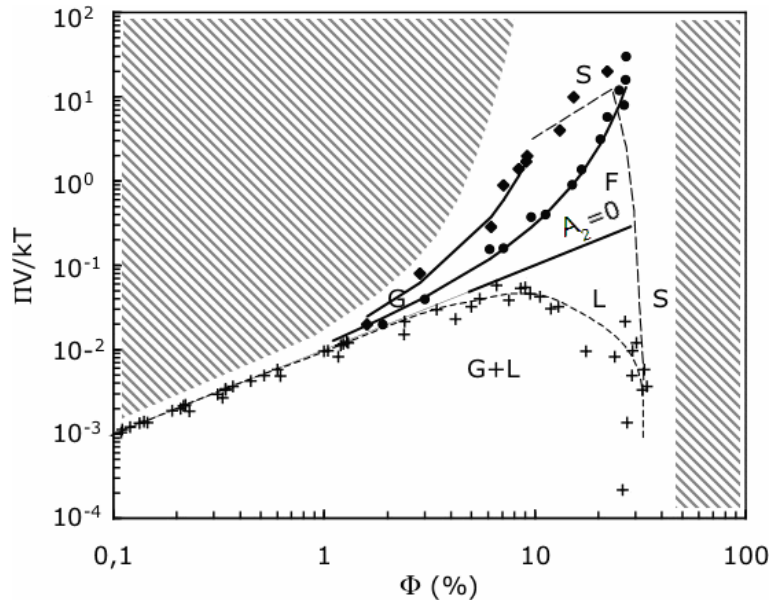


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase $\Pi - \phi$ des dispersions de NPM de maghémite citratées à charge de surface saturée, tirée de [140]. À faible fraction volumique ϕ , on retrouve la loi des gaz parfaits (ligne $A_2 = 0$), tandis qu'à ϕ plus grand, on a tantôt un état fluide (F), tantôt une démixtion liquide–gaz (L–G), tantôt une transition fluide–solide (F–S) ou liquide–gaz (L–G). Les zones tramées représentent les régions inaccessibles expérimentalement.

Le diagramme illustré sur la figure 1.4 présente différentes régions : à faible fraction volumique, les suspensions stables obéissent à la loi des gaz parfaits $\Pi V_{\text{NP}}/k_B T = \phi$, tandis qu'à plus grande concentration, elles dépendent des termes d'interaction entre NPM. Lorsque les interactions sont plutôt attractives, la pression osmotique Π est atténuée par rapport à celle du gaz parfait, et une séparation de phase « liquide–gaz » (L–G) intervient entre les NPM : des NPM en phase gaz coexistent avec d'autres en phase liquide (L) [123]. En régime répulsif, la pression Π est plus mar-

quée, et les NPM forment une phase homogène fluide (F). Au niveau de la ligne $A_2 \approx 0$, le comportement des NPM suit la loi des gaz parfaits (G), excepté au voisinage du point critique où un comportement spécifique est observé, présentant des caractéristiques d'invariance d'échelle analogues aux transitions liquide-gaz des corps purs [141]. Dans la zone de décomposition spinodale cohabitent une phase dense « liquide » et une phase diluée « gaz », pouvant correspondre à des gouttes concentrées dans une phase gaz (fig. 1.5(a)), des « bulles » dans une phase liquide (fig. 1.5(b)), ou une situation intermédiaire bicontinue (fig. 1.5(c)). À plus grande concentration encore, la suspension passe par une transition vitreuse, en formant un verre solide (S) pouvant être attractif ou répulsif [142].

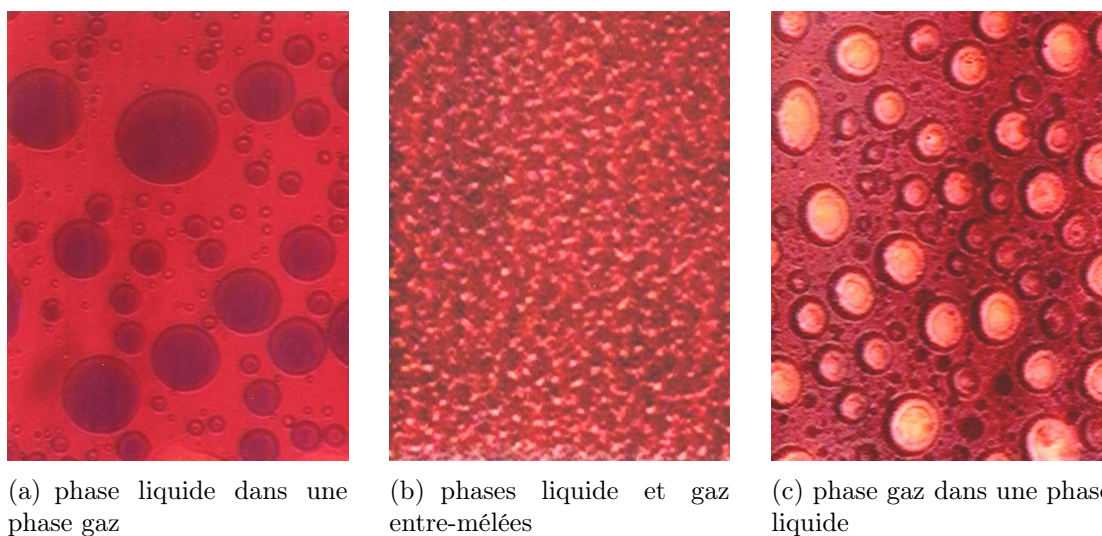


FIGURE 1.5 – Différentes situations possibles dans la zone de décomposition spinodale d'un ferrofluide citraté, à charge de surface saturée (tiré de [141]).

Notons que la pression osmotique entre NPM augmente lorsque la portée des répulsions entre NPM sont de plus en plus longues, c'est-à-dire lorsqu'on abaisse la concentration en sel. Dans le cas des ferrofluides citratés, le citrate lié à la surface des NPM et assurant aux NPM une forte charge négative à pH neutre est en équilibre avec la concentration de citrate libre en solution. En conséquence, la diminution trop importante de la concentration du citrate libre en solution (en dessous de $[\text{Na}_3\text{Cit}] \approx 3 \text{ mM}$) entraîne une désorption du citrate qui compromet la stabilité colloïdale des NPM (partie hachurée dans la région à forte pression osmotique Π et faible fraction volumique ϕ).

Cas des ferrofluides acides et basiques, à charge de surface variable

Les NPM qui n'ont pas reçu de traitement de surface au citrate sont qualifiées ici de NPM natives. Elles peuvent être stabilisées à pH acide où elles sont chargées positivement et à pH basique où elles sont chargées négativement [143], mais le détail de leur stabilité colloïdale, en particulier en fonction de la force ionique et du pH, n'est pas bien connue. En particulier, précisons que l'absence de couche de citrate à la surface des NPM rend potentiellement accessible la zone du minimum principal.

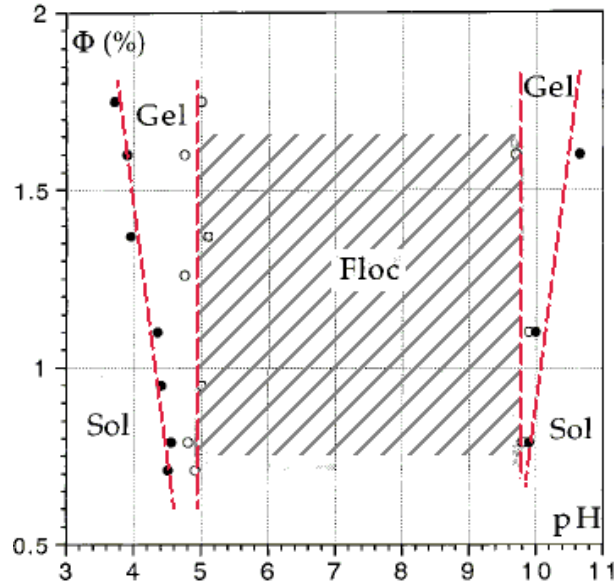


FIGURE 1.6 – Diagramme de phase ϕ -pH dans un ferrofluide natif de maghémite, tiré de [104]. La force ionique en solution est estimée de l'ordre de $I_{\text{ion}} \sim 10^{-2}$ M, mais sans grande précision.

L'étude de ces ferrofluides à pH basiques par Bacri *et al.* [124] a montré l'existence d'une séparation de phase de type liquide-gaz, similaire à celle observée dans les ferrofluides citratés. Celle-ci se manifeste lorsqu'on ajoute du TAMOH en partant de $\text{pH} = 12$ vers $\text{pH} = 14$, donc pour des NPM chargées négativement avec une charge de surface σ saturée et une force ionique I_{ion} de plus en plus grande. Des résultats similaires ont été constatés à $\text{pH} \sim 3$ à peu près constant en augmentant la force ionique jusqu'à $I_{\text{ion}} \approx 0,1$ M [144].

Par ailleurs, les travaux de Hasmonay *et al.* [104, 145] ont montré que pour une force ionique I_{ion} mal contrôlée (\sim quelques 10^{-2} M), ces mêmes dispersions de NPM formaient à pH neutre un floc qui précipitait, tandis qu'un gel se formait de part et d'autre de la zone floculée, dans deux gammes intermédiaires de pH relativement étroites, à $\text{pH} \approx 4 - 5$ et à $\text{pH} \approx 10 - 11$, cette fenêtre se réduisant avec la fraction volumique en NPM dans les échantillons (figure 1.6). Ces échantillons sont préparés en partant de la zone acide en ajoutant du TAMOH, ou en partant de la zone basique en ajoutant du HNO_3 .

Les échantillons obtenus dans la zone gel présentent des propriétés thixotropes [146], c'est-à-dire qu'ils se liquéfient lorsqu'ils sont agités vigoureusement, et reprennent en gel après un certain temps de repos. Des mesures complémentaires de relaxation de biréfringence magnéto-induites ont montré que la régénération de ces gels était reproductible et mettait en évidence l'existence d'agrégats de NPM qui restent orientables par l'application d'un champ faible ($H \leq 100$ Oe) avant d'être immobilisés lors de la régénération du gel. Cet exemple de transition sol-gel n'a pas été mis en évidence dans les ferrofluides citratés (mais y existe peut-être!). Cela illustre l'étendue des différences qui peuvent exister entre ces deux systèmes colloïdaux magnétiques, pourtant de nature relativement proche. Des dispersions thixo-

tropes ont également été observées avec des NPM de ferrite de cobalt par Campos *et al.* [105], suggérant qu'il s'agit d'un phénomène plus général qui gagnerait à être mieux compris.

Dans tous ces systèmes, la présence d'agrégats prétransitionnels précédant la phase gel n'a jamais été particulièrement recherchée. Nous nous proposerons dans le chapitre 4 de reprendre l'étude de ces ferrofluides au voisinage de la transition sol-gel, en procédant à un contrôle fin du pH et de la force ionique I_{ion} du milieu pour rechercher si certains phénomènes de limitation de la taille des clusters peuvent se manifester. Nous utiliserons des NPM de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) de tailles différentes et nous les étudierons à pH et I_{ion} différents, et notamment en fonction de leur âge.

L'auto-assemblage de nanoparticules par le seul contrôle de leur potentiel d'interaction, sans l'ajout d'autres espèces liantes, a été très étudié aux plans expérimentaux, numériques et théoriques, dans le contexte de la transition sol-gel à faible fraction volumique. Celle-ci ne concerne pas uniquement les nanoparticules magnétiques, mais plus généralement des particules colloïdales en interaction. Elle constitue donc à ce titre un important vivier de résultats dont certains pourront nous servir comme des scénarios de références.

1.3 Auto-assemblage et notion de transition sol-gel

L'association de particules colloïdales sous l'effet d'interactions attractives peut mener à des organisations très variés, selon l'intensité des interactions mises en jeu, leur portée, la forme des particules ou la présence d'éventuelles interactions répulsives supplémentaires. Les NPM que nous utilisons étant à peu près sphériques, intéressons-nous en particulier aux modèles rendant compte des phénomènes d'auto-assemblage de particules sphériques, et voyons comment apparaît la notion de transition sol-gel.

Mécanismes d'auto-assemblage de nanoparticules sphériques

Des paramètres tels que l'énergie de liaison d'une connexion, ou celle de la hauteur d'une barrière de potentiel nécessaire à l'établir, présentent d'importantes conséquences sur le type d'agrégation des particules dont la dynamique est activée thermiquement avec une énergie thermique $k_B T$. En conséquence, une barrière de potentiel U_w grande devant $k_B T$ assurera une métastabilité colloïdale de la dispersion même aux temps long, même si une interaction attractive prédomine à très courte portée. Une barrière de potentiel modérée permettra quant-à-elle l'établissement d'une connexion activée thermiquement au bout d'un temps accessible expérimentalement, suivant une loi d'Arrhénius de type $\tau \sim \exp(U_w/k_B T)$.

Cette notion d'activation thermique se retrouve même une fois la connexion entre particules établie. Si celles-ci sont retenues dans un puits de potentiel grand devant $k_B T$, la connexion sera quasi-irréversible, tandis qu'une liaison plus faible entraînera un temps de vie fini des connexions, et permettra une réorganisation des particules, généralement vers une configuration plus proche de l'équilibre.

De nombreux travaux expérimentaux, théoriques, et de simulations ont tenté de modéliser et de reproduire différents aspects des systèmes de particules auto-

assemblées, en se limitant à quelques ingrédients simples suffisant à entraîner les structures observées expérimentalement. En particulier, les modèles DLA (diffusion-limited aggregation) et RLA (reaction-limited aggregation) sont de ceux-là : ces modèles décrivent les structures fractales obtenues à partir de connexions irréversibles, formées à la suite de particules diffusantes se connectant à une particule initiale, ou appartenant à la structure qui se développe. Cette connection se produit soit dès leur premier contact (DLA), soit à la suite d'un processus d'activation (RLA). Les modèles DLCA (diffusion-limited cluster aggregation [87]) et RLCA (reaction-limited cluster aggregation [88]), plus réalistes, décrivent des processus où les clusters peuvent également se connecter entre eux. Ces deux sortes de processus rendent fidèlement compte de nombreux types d'agrégation observés expérimentalement en régime dilué [147, 148], et mènent tout-deux à une percolation des objets assemblés en formant un réseau macroscopique, pouvant donner naissance à un gel. En pratique, les modèles interdisant les liaisons cluster-cluster (DLA, RLA) donnent lieu à des structures fractales plus denses que celles impliquant uniquement des liaisons particule-particule et particule-cluster (DLCA, RLCA) [149].

D'autres voies de gélification ont été proposées, impliquant un blocage cinétique ou dynamique [150–154], une séparation de phase [106, 148, 155–158], une percolation [150, 159, 160] ou une transition d'encombrement (jamming) [152].

La notion de gel colloïdal émerge de l'observation de structures peu denses mais toutefois solides. En raison de certains points communs avec les systèmes colloïdaux vitreux, donner une définition stricte de ce qu'est un gel est délicat, et la distinction entre gel et verre nécessite parfois un examen approfondi pour certains systèmes complexes. Lorsque la fraction volumique en particule est grande ($\phi \geq 0,4$), la transition vitreuse apparaissant dans les cas répulsif et attractif est prédite avec succès (au moins qualitativement) par la théorie MCT (pour *mode-coupling theory*) [161, 162]. Celle-ci fournit les équations du mouvement de l'évolution dynamique de la fonction d'auto-corrélation normalisée des particules. L'adaptation de cette théorie à des systèmes plus dilués et en interaction plus faible pour décrire la gélification des systèmes colloïdaux est très prometteuse et suscite de nombreux travaux [150, 153, 163–165]. Des ingrédients supplémentaires tels qu'une interaction répulsive à grande distance, une interaction anisotrope ou une connectivité restreinte des particules peuvent sensiblement élargir les possibilités de ces arrangements, et compliquer la description phénoménologique qu'on peut faire des gels colloïdaux [166]. La proximité entre des phénomènes d'auto-assemblage et ceux entrant en jeu dans la transition sol-gel justifie alors pleinement le recours aux connaissances de la transition sol-gel pour définir des scénarios de référence.

Différentes voies vers la transition sol-gel

Dans tous ces processus d'agrégation, la fraction volumique ϕ en particules et la pression osmotique Π , introduits dans le diagramme d'état des ferrofluide citratés, jouent un rôle très important. Cependant la pression osmotique n'est pas toujours aisément ajustable ni mesurable, et de nombreux auteurs préfèrent une description en termes d'intensité des interactions attractives [106, 163]. C'est en particulier le point de vue adopté par E. Zaccarelli dans sa tentative d'apporter une description unifiée de la transition sol-gel abordée dans la littérature, sans pour autant prétendre

dresser un tableau exhaustif en la matière.

L'auto-organisation des NPM sous forme de clusters métastables puis d'un gel pose légitimement la question de la nature de la transition de phase du système. La transition sol-gel étant moins bien formalisée que la transition vitreuse, plusieurs scénarios sont possibles pour expliquer la variété des systèmes sols et gels observés expérimentalement et numériquement. Reprenons ici les différentes transitions entrant en compétition dans l'analyse du problème de l'article de revue de E. Zaccarelli [106] :

- *La séparation de phase par décomposition spinodale*, analogue à une démixtion du système de NP en deux phases, l'une concentrée et l'autre diluée. Cette décomposition thermodynamique de type « liquide-gaz » implique l'existence d'une zone interdite instable en cloche à basse température. Sa position est liée à une balance favorable entre interactions attractives et entropie, correspondant à peu près à un coefficient du Viriel² $A_2 \leq 0$. En général, l'agrégation non-contrôlée de particules colloïdales sous la seule influence d'interactions attractives conduit à une précipitation des particules et conduit à une séparation de phase « flocc-surnageant ».
- La transition de percolation, qui n'est pas de nature thermodynamique mais plutôt une *transition de connectivité entre objets*. Elle se manifeste à fraction volumique plus élevée et température plus basse, et sa position relative à la zone spinodale est gouvernée par le temps de vie des connexions entre NPM.
- La transition vitreuse, correspondant à un *blocage de la dynamique de relaxation du système*. Elle est définie pour des temps de relaxation supérieurs à un temps d'observation arbitrairement situé vers 10^2 secondes, correspondant à la limite supérieure de la fenêtre d'observation habituelle de la plupart des mesures de fluctuations des systèmes vitreux. Elle se manifeste en général à fraction volumique élevée, soit dans le cas de fortes interactions attractives (verres attractifs), soit à plus grande fraction volumique encore dans le cas d'interactions répulsives à courte portée (modèle des sphères dures) ou à longue portée, contrôlées par la longueur de Debye-Hückel κ^{-1} (verres répulsifs). Sa position relative par rapport aux autres transitions dépend donc de la nature attractive ou répulsive des interactions entre nanoparticules, et du temps d'observation expérimental de la relaxation.

La position relative de ces trois transitions entraîne des diagrammes d'état spécifiques, menant à des voies possibles de gélification très différentes, proches ou au contraire éloignées de l'équilibre (voir les figures 1.7 et 1.8). Cette description n'est cependant pas encore achevée car certaines transitions entre domaines n'ont pas encore été mises en évidence par l'expérimentation, la simulation ni prévue théoriquement (comme par exemple la transition « gel-verre »).

Enfin, la description en ces termes de diagrammes d'interaction est utile mais trompeuse car elle laisse croire que l'état observé résulte uniquement de sa position dans le diagramme et non du chemin suivi pour l'atteindre, de même qu'un état à l'équilibre thermodynamique ne dépend que de ses variables d'état, sans dépendre de ses états précédents. En particulier, la trempe depuis la zone sol vers certaines zones du diagramme peut entraîner l'observation d'un état différent de celui obtenu

2. En fait au seuil de démixtion interviennent, comme nous l'a vu, des coefficients du Viriel d'ordres supérieurs.

dans la même zone via une évolution lente des paramètres pertinents du système.

En outre la forme précise du potentiel d'interaction entre particules n'est pas prise en compte dans ces diagrammes, la portée des interactions attractives ou des interactions répulsives n'est pas toujours spécifiée, et la validité des descriptions des différentes zones du diagramme dépend beaucoup des hypothèses sous-jacentes.

Parmi les processus éloignés de l'équilibre, citons le cas de la décomposition spinodale interrompue par une transition vitreuse dans la phase dense. Ce scénario correspond à une formation brutale d'un gel avec des interactions attractives très fortes entre particules qui ne sont pas compensées par des interactions répulsives à plus longues distances.

Compte tenu de la reproductibilité des propriétés des gels étudiés par Hasmonay *et al.*, nous pouvons suspecter l'existence d'un mécanisme de gélification proche de l'équilibre pour décrire les échantillons que nous étudierons au voisinage de leur transition sol-gel.

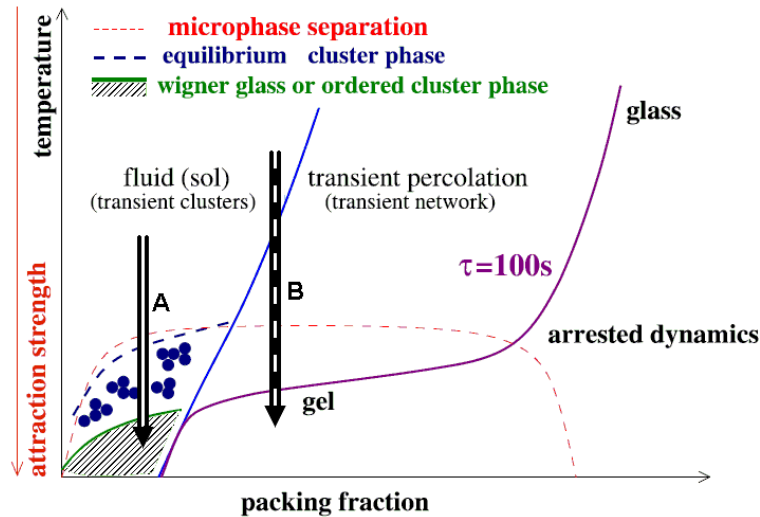


FIGURE 1.7 – Description schématique $\phi - T$ tirée de [106] illustrant la stabilisation d'une phase sol de clusters et d'une phase gel par une inhibition de la zone de séparation de phase grâce à un allongement du temps de vie des connexions, pour des objets soumis à des interactions attractives à courte portée et répulsives à longue portée. Les clusters à l'équilibre sont formés par une micro-séparation de phase. Lorsque T et ϕ sont faibles dans la zone hachurée, ces clusters forment soit une phase désordonnée d'objets répulsifs (verre de Wigner [107]), soit une phase ordonnée d'objets attractifs, selon la balance des interactions résiduelles entre clusters. Pour T faible et ϕ plus grand, la gélification est due à la percolation des clusters de temps de vie longs. Les flèches A et B, rajoutées à la figure originale citée, désignent deux voies de gélification correspondant éventuellement à nos échantillons du chapitre 4.

Parmi les processus proches de l'équilibre, nous retenons trois scénarios intéressants qui nous serviront de référence pour pouvoir être comparé à nos résultats expérimentaux. Les figures 1.7 et 1.8 présentent un diagramme de phase schématisé où trois scénarios spécifiques de gélifications sont symbolisés par les trois double-flèches noires, désignées par les lettres A, B et C.

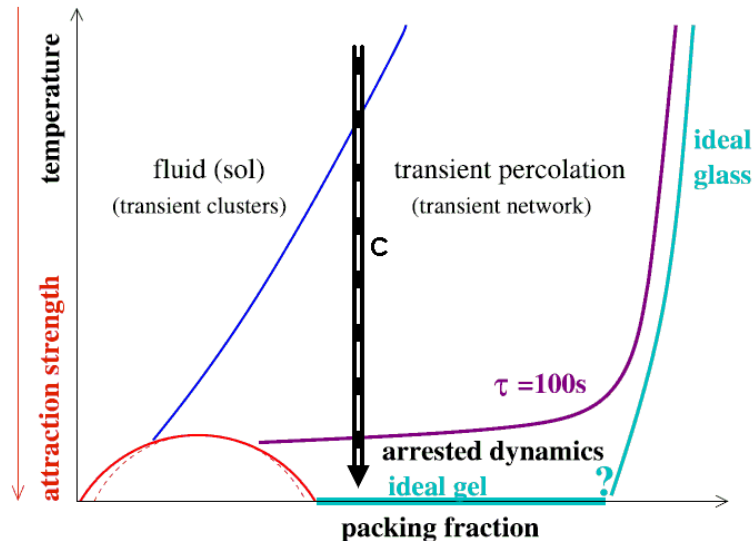


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase $\phi - T$ tiré de [106] illustrant le décalage de la région de séparation de phase aux fractions volumique plus faible faisant apparaître une phase gel à l'équilibre, ainsi qu'une phase gel idéale à $T = 0$. Le point d'interrogation « ? » fait référence aux détails méconnus de la jonction gel-verre. La flèche C, rajoutée à la figure originale citée, désigne une troisième voie de gélification discutée pour nos échantillons.

Voie A : Cette description est apparemment séduisante car elle offre la possibilité de former selon les cas un sol de clusters stables en solution ou un état bloqué et désordonné. Le diagramme d'état correspondant est décrit sur la figure 1.7, où les NP présentent des interactions attractives à courte portée et répulsives à longue portée, et un long temps de vie des liaisons inter-particules. Dans ce diagramme, les clusters sont obtenus lorsque l'on traverse la zone de séparation de phase, qualifiée dans ce cas de micro-séparation de phase, sans atteindre la transition vitreuse. Les clusters attendus dans ce diagramme sont stables en solution et présentent une masse moyenne N^* correspondant à un minimum de l'énergie libre du système [107, 118, 167–170].

Quand la transition vitreuse est également dépassée, sans pour autant que la transition de percolation le soit, on obtient une phase macroscopique bloquée et solide, de faible densité. Si l'interaction résiduelle inter-clusters est attractive, ou au contraire répulsive avec un κ^{-1} suffisamment grand, on obtient respectivement une phase de clusters ordonnée de type colonnaire ou cristallisé, ou une phase répulsive désordonnée de clusters telle qu'un verre de Wigner (zone hachurée sur la figure 1.7).

Notons enfin qu'une trempe rapide dans la zone correspondant à un verre de Wigner (pour des particules très répulsives à grande échelle) peut induire une micro-séparation de phase (courbe en cloche), où des clusters, bien qu'en forte répulsion mutuelle, se retrouvent bloquées à long terme dans un état gel métastable percolé, sans atteindre l'état de verre de Wigner obtenu normalement par un procédé plus lent.

Voie B : Cette voie propose l'existence de clusters transitoires évoluant vers une structure gel au travers d'une transition de percolation. Elle peut être représentée sur le diagramme de la figure 1.7, ou sur un diagramme où la zone hachurée n'apparaît pas. La position relative de la courbe de séparation de phase n'est alors pas précisée mais indique juste qualitativement un passage entre percolation transitoire et permanente, et menant au gel.

Un gel de ce type est favorisé par une interaction répulsive de portée plus courte ($\kappa a \sim 1$) que pour le cas du verre de Wigner. Les interactions inter-clusters ne sont alors plus pertinentes et l'attraction à courte portée entre particules peut agir comme une colle entre clusters pour former un gel. Dans cet état gel, l'organisation des particules est décrite par des faisceaux double-brins appelés *spirales de Bernal*, et connectées par des nœuds, qui peuvent être vus comme des « défauts ». Dans ces spirales, les particules ont un nombre de plus proches voisins rigoureusement égal à $M = 6$ (excepté aux nœuds du réseau).

Voie C : Représentée sur la figure 1.8, elle mène à la formation d'un gel en dehors de la zone de décomposition spinodale, lorsque la transition de percolation puis la transition vitreuse sont franchies. Le diagramme de phase correspondant est permis lorsque le nombre moyen de liaisons entre particules voisines est limité à un petit nombre ($2 \leq \langle M \rangle \leq 6$), par exemple pour des particules présentant des sites d'adhésion en nombre limité. Le nombre $\langle M \rangle$ est nécessairement supérieur ou égal à 2 pour permettre la création de chaînes simples. La zone de séparation de phase est alors déplacée aux fractions volumiques plus faibles et permet de traverser la transition vitreuse en abaissant T sans pénétrer la zone de décomposition spinodale, potentiellement à l'origine de structures hors-équilibre. Cette voie ouvre ainsi la voie à la notion de gel idéal, obtenus dans la limite « $T \rightarrow 0$ », c'est-à-dire pour des liaisons infiniment fortes et permanentes.

Chacune de ces voies présente des particularités qui peuvent soit conduire vers des structures stables de NPM magnétiques de taille finie, soit expliquer le type d'organisation effectivement suivi par un système colloïdal de NPM en cours de gélification. Nous reviendrons sur ces trois voies d'auto-assemblages lorsque nous discuterons de nos travaux effectués sur les clusters de NPM de ferrites natives en milieu acide du chapitre 4.

Nous venons de voir différents aspects de l'auto-assemblage de nanoparticules magnétiques, sans l'utilisation d'autres éléments. L'utilisation d'autres types de particules ou de macromolécules permet de démultiplier les possibilités d'arrangement et de structuration de ces briques élémentaires. C'est ce que nous allons maintenant aborder.

2 Systèmes hybrides co-assemblés

Le recours à une combinaison de composants élémentaires variés permet d'enrichir considérablement les possibilités d'assemblage et des structures finales obtenues. Dans ce cas, le co-assemblage d'espèces différentes, organiques ou inorganiques, à l'aide de liaisons non-covalentes a été très étudié ces dernières années, et constitue un domaine en plein essor dans l'élaboration d'objets nanostructurés et sub-

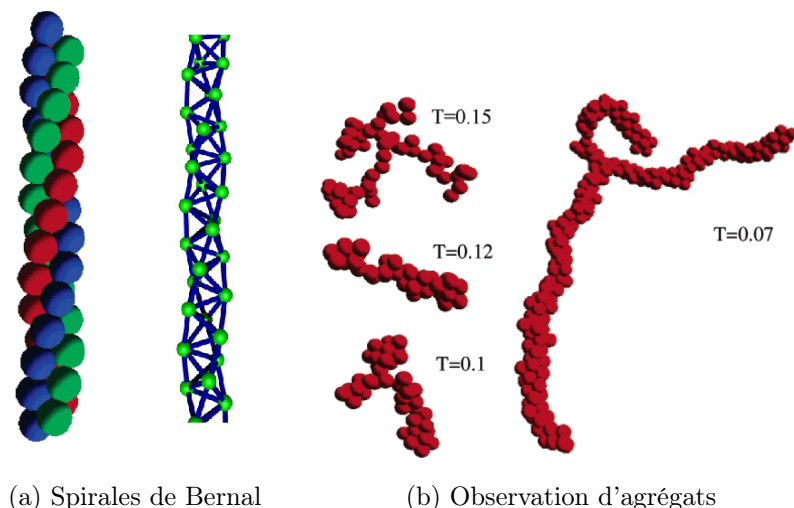


FIGURE 1.9 – Simulations d'assemblages de particules présentant une interaction électrostatique répulsive à longue portée et une interaction attractive à courte portée, induite par déplétion de polymère non-adsorbants (tiré de [171,172]). Lorsque $k_B T \leq 0,08 U_{\min}$ (avec U_{\min} la profondeur du minimum primaire de $U(r)$), les agrégats formés adoptent une structure ramifiée formée de spirales de Bernal inter-connectées.

microniques.

La complexation de NPM avec des espèces organiques constitue une partie importante des efforts fournis dans ce domaine, mais de nombreuses avancées dans l'élaboration de nano-objets non-magnétiques, avec d'autres retombées importantes, suivent des stratégies qui peuvent être transposables aux agrégats hybrides composés de NPM.

Parmi l'ensemble des assemblages rencontrés dans la littérature, nous allons présenter quelques exemples de procédés permettant de limiter l'agrégation des espèces en formant des objets de taille finie.

Nous commençons par introduire les principales interactions non-spécifiques pouvant servir à la liaison entre espèces assemblées, puis nous présenterons certains travaux importants ayant utilisé ces techniques pour l'élaboration d'objets organiques composites co-assemblés, et enfin nous décrirons les objets résultant de l'association hybride de matériaux organique et inorganique, pouvant former des complexes magnétiques de taille maîtrisée.

2.1 Interactions entre particules et polymères

Les interactions possibles non-covalentes entre particules colloïdales et espèces organiques peuvent être de nature très variée et représentent un domaine important de la chimie des surfaces. En particulier, la fonctionnalisation de la surface des particules inorganiques avec des particules organiques ouvre la voie à une chimie des interactions spécifiques entre espèces inorganiques, utilisant couramment le concept de « clé-serrure » du monde biologique, tels que les systèmes antigène – anticorps, hormone – récepteur, ADN – ARN...

En solvant organique, Boal *et al.* ont ainsi assemblé des particules d'or ou de magnérite avec des chaînes de polystyrène (PS) en exploitant la triple liaison hydrogène du couple thymine – diaminotriazine (Thy – triaz). La fonctionnalisation préalable de leurs espèces avec ce couple dissocié (Thy–Au ou Thy– γ –Fe₂O₃, et triaz–PS respectivement) leur a permis d'obtenir, sous l'effet de la recombinaison du couple Thy – triaz, des agrégats denses, tantôt sphériques et isolés, tantôt connectés dans un réseau, selon la température du milieu [92,99]. De même, le couple biotine – streptavidine a été employé directement pour induire des liaisons entre particules d'or [98], mais on la retrouve surtout pour permettre une fonctionnalisation de second niveau par « grafting on » de molécules très variées sur des particules colloïdales, grâce à la forte énergie de liaison impliquée ($\Delta_r G \sim 35 k_B T$) et la maîtrise du greffage de la biotine et de la streptavidine sur des espèces organiques (ADN, anticorps, ...) et inorganiques (métaux, oxydes, ...) [93,95,96,173,174]. En particulier, les liaisons entre macromolécules d'ADN simples brins de séquences complémentaires sont ainsi mises à profit pour induire des liaisons spécifiques entre particules colloïdales fonctionnalisées [95], pouvant être thermo-réversibles [94]. Ce type d'interaction « clé-serrure » se retrouve même entre des particules microniques de formes complémentaires pouvant s'emboîter de façon réversible tout en restant très sensibles aux fluctuations thermiques [101].

Nous nous limiterons dans ce travail à l'utilisation d'interactions non-spécifiques entre particules inorganiques sphériques et macromolécules organiques pouvant être partiellement chargées ou neutres. Parmi les interactions attractives non-spécifiques intervenant entre macromolécules organiques, et entre particules et macromolécules, on trouve principalement :

- *les propriétés hydrophiles et hydrophobes*, respectivement associées aux espèces polaires (eau, particules chargées, polyélectrolytes, polymères polaires...) et apolaires (solvants organiques, chaînes lipidiques, ...), et entraînant une attraction entre espèces de même affinité et sinon une répulsion ;
- *les liaisons hydrogènes*, intervenant principalement entre les fonctions pendantes –OH et =O d'espèces polaires hydrophiles (PAM [175–178], ...);
- *les interactions d'origine électrostatique*, attractives entre espèces de charge opposée, pouvant être principalement d'origine coulombienne (enthalpique) ou pilotée par la libération des contre-ions (entropique) [179].

Les polymères en solution entraînent également des effets stériques qui peuvent modifier les interactions résultantes entre particules :

- *La déplétion* : Les polymères non-adsorbants entraînent une attraction entre particules colloïdales, sur une portée correspondant environ à la taille de la pelote de polymère. Cette déplétion résulte de la non-compensation, entre les particules s'approchant l'une de l'autre, de la pression osmotique exercée par le polymère sur le reste de leur surface [180–183].
- *Les répulsions stériques* : Les polymères adsorbés assurent en situation de bon solvant une répulsion stérique à courte portée entre particules colloïdales (PEG [184], PAM [47,185]), ou parfois électrostérique (PAA [186,187]).

Ces différentes interactions, pour la plupart attractives, peuvent entraîner elles-aussi une transition de phase entre un état dispersé (coexistence de particules et de chaînes libres en solution) et un état complexé (complexation à deux corps ou complexation en masse à N corps). L'adsorption d'une chaîne unique sur une particule unique

(complexation à deux corps) a été très étudiée, et montre que l'adsorption de la chaîne sur la particule dépend du rayon des particules, de la densité de charge des deux espèces, de la distance d'écran des charges κ^{-1} et de la rigidité des chaînes polymères [188]. On retrouve ces résultats dans des travaux de simulations Monte-Carlo de Chodanowski et Stoll [103, 189–191] étendus aux électrolytes forts. La figure 1.10 illustre le fait qu'à forte force ionique ces espèces même fortement chargées s'ignorent.

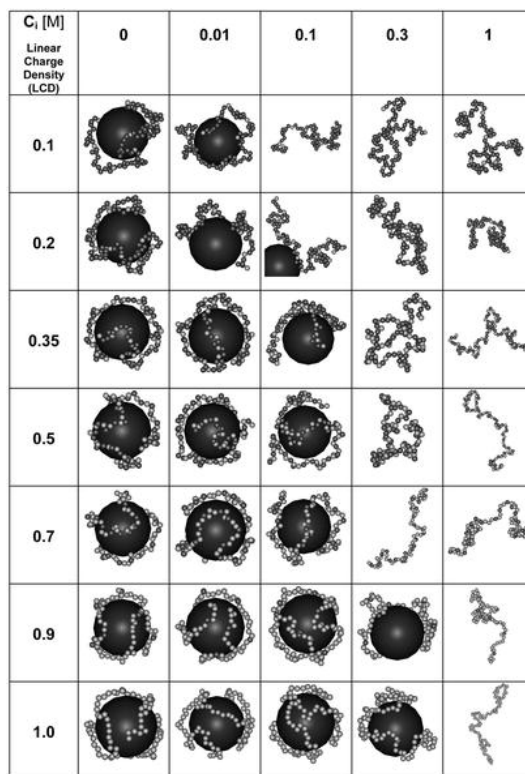


FIGURE 1.10 – Interactions particule + polyélectrolyte par simulation Monte-Carlo (tiré de [190], I_{ion} sur l'axe horizontal et la densité de charge du polyélectrolyte sur l'axe vertical). On note qu'à forte force ionique I_{ion} , donc à faible κ^{-1} , les espèces ne s'associent pas ou se désorbent.

Des modèles plus complexes avec une approche en champ moyen sont également élaborés pour prendre en compte les interactions à N corps entre particules et *polyélectrolytes* et mettent en évidence une transition de phase du premier ordre [192, 193], avec une décomposition spinodale et une coexistence de structures complexées et d'espèces libres, rappelant les diagrammes de phase vus pour des systèmes de particules seules. Cependant les diagrammes de phase de ces systèmes sont plus complexes et font intervenir quatre variables principales (les proportions de solvant, de polymère, de particule et de sel). Les structures formées complexent généralement à l'échelle macroscopique et l'interruption de la complexation n'intervient pas de façon évidente dans ces modèles pour permettre d'obtenir des objets de taille finie et contrôlée. Gummel *et al.* ont étudié des complexes protéines – polyélectrolytes présentant dans certaines conditions une agrégation en objets de taille

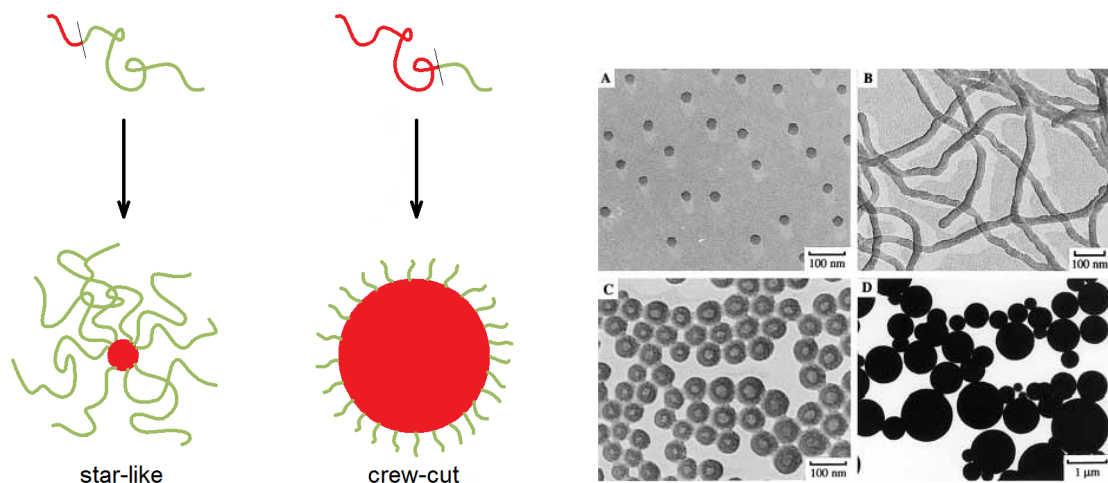
finie, mais ceux-ci s'organisent ensuite en gel suivant un processus RLCA [21–24]. Les *copolymères diblocs* partiellement adsorbants présentent par contre des propriétés proches des tensio-actifs, et en cela leur utilisation en place d'un polyélectrolyte simple offre un mécanisme d'interruption explicite de la croissance des structures formées par complexation.

2.2 Auto-organisation des copolymères

Les propriétés d'auto-organisation des copolymères font l'objet de nombreuses revues récentes, et par certains aspects rappellent celles des surfactants [12, 13, 194]. Les propriétés d'auto-organisation des surfactants possédant une « tête polaire » et une « chaîne apolaire » sont liées à ce qu'elles sont des espèces frustrées en solution, qui cherchent à s'auto-assembler pour minimiser leur énergie libre en micelles sphériques ou allongées, en vésicules [195, 196] ou encore en phases cristal liquides lyotropes [197, 198]. Les copolymères à blocs sont des macromolécules qui peuvent également présenter des propriétés d'auto-organisation comparables lorsqu'elles sont formées de blocs de nature chimiques différentes, aux propriétés antagonistes qui continuent d'être étudiées [18, 199–202]. Leurs propriétés finales dépendent de nombreux paramètres, tels que la longueur de chacun de leurs blocs, de leur affinités mutuelle ou avec le solvant, de leur densité de charge, de leur flexibilité ou de leur concentration dans le solvant. Zhang et Einsenberg [199] se sont intéressés aux micelles dites « en brosse » (ou « crew-cut »), formées d'un gros noyau et d'une couronne mince, par opposition aux micelles en étoile (ou « star-like ») formées d'un petit noyau et d'une grande couronne (voir figure 1.11(a)). Leurs travaux sur des copolymères diblocs PS-*b*-PAA associés sous l'effet d'interactions hydrophobes ont montré que la formation des micelles « crew-cut » obéit aux conditions thermodynamiques à l'équilibre lors de leur préparation à condition de procéder en deux étapes, par une solubilisation du copolymère dans un solvant commun aux deux espèces (PS et PAA), puis dans un second temps une déstabilisation progressive du PS par ajout d'eau dans le solvant. Cette précaution se retrouve pour d'autres copolymères (PS-*b*-Dextran [203], PB-*b*-PGA [52], PBA-*b*-PAA [204], ...³) et n'est en général plus nécessaire avec les copolymères dont le bloc adsorbant est suffisamment court. Lorsque l'ajout d'eau est suffisamment important, toutes les chaînes se sont assemblées et les structures formées sont généralement gelées. Parmi les structures obtenues, on trouve des micelles sphériques, des micelles cylindriques, des vésicules ainsi que des grandes micelles polydisperses contenant un nombre variable de micelles inverses (voir figure 1.11(b)). Ces différentes géométries sont également accessibles à partir d'un seul choix de copolymère en ne faisant varier que des paramètres externes, tels que la nature ou la quantité des ions en solution, ou la concentration totale en copolymère [205–207].

Par cet exemple, on peut retenir que les systèmes micellaires formés à partir de l'auto-assemblage d'un copolymère unique peuvent former une variété de structures de morphologies différentes sensibles à de nombreux paramètres expérimentaux. Les micelles « star-like » présentent souvent une forme sphérique tandis que les micelles « crew-cut » peuvent plus facilement former des structures très variées. La maîtrise

3. nomenclature : polybutadiène (PB) ; poly(glutamic acid) (PGA) ; polybutylacrylate (PBA) ; poly(acrylique acide) (PAA)



(a) Schéma des micelles « star-like » et « crew-cut ». (b) Échantillons de micelles « crew-cut » [199]

FIGURE 1.11 – Schéma et échantillons représentant la variété des micelles de copolymères : (a) Schéma des micelles « star-like » et « crew-cut » ; (b) Échantillons illustrant les morphologies obtenues à partir de micelles « crew-cut » (tirées de [199]) : (A) petites micelles sphériques ($PS_{500}\text{-}b\text{-}PAA_{58}$) ; (B) micelles cylindriques ($PS_{190}\text{-}b\text{-}PAA_{20}$) ; (C) vésicules ($PS_{410}\text{-}b\text{-}PAA_{20}$) ; (D) grandes micelles contenant de nombreuses micelles inverses ($PS_{200}\text{-}b\text{-}PAA_4$).

de leur forme nécessite en contre-partie de ne pas geler la structure en cours de formation, c'est pourquoi leur préparation se fait en deux étapes, par une dissolution préalable dans un bon solvant pour les deux types de blocs. D'importants travaux se concentrent sur l'utilisation de telles structures auto-assemblées formant des objets intelligents répondant à un stimulus extérieur, parmi lesquels le pH, la température ou la force ionique [45].

Le co-assemblage des copolymères avec d'autres espèces organiques ou inorganiques exploite une partie des capacités d'organisation des copolymères que nous venons de voir. Cependant, le co-assemblage entre les copolymères et une autre espèce est généralement déclenché par une propriété complémentaire (les charges opposées s'attirant) mais peut aussi émerger d'une propriété similaire (les parties hydrophobes s'attirant) comme c'est le cas dans les processus d'auto-assemblages des tensio-actifs, où l'une des phases (en général non-soluble) serait dopée avec un autre composant [50]. Notons que ces matériaux aux propriétés modifiables sont également élaborés en film minces avec des applications dans le traitement des surfaces [208]. Intéressons-nous donc aux différentes stratégies « bottom-up » mises en œuvre dans l'élaboration de structures exploitant leur co-assemblage avec d'autres espèces.

2.3 Co-assemblage en objets submicroniques

Le co-assemblage de copolymères partiellement adsorbants avec d'autres espèces a été principalement initié par les travaux précurseurs des équipes de A. Harada et

K. Kataoka [35] et de A. V. Kabanov *et al.* [37] il y a environ 15 ans, pour la fabrication d'objets aux applications biomédicales. Ces copolymères sont généralement solubles en phase aqueuse et sont complexés sous l'effet d'interactions électrostatiques entre espèces de charge opposée. Depuis, de nombreuses avancées ont été faites impliquant la complexation de copolymères diblocs chargé-neutre avec d'autres espèces de charge opposée, parmi lesquels des copolymères [30, 34, 35], des polyélectrolytes [30–32, 209], des oligonucléotides (ADN ou ARN) [36, 37, 210], des dendrimères [211], des protéines [25–27, 46], des nanoparticules [6, 47–51, 89, 90, 212–214] ou des micelles de surfactants [38–44]. Les travaux dans ce domaine ont été régulièrement repris dans divers articles de revues concernant la complexation des copolymères (expérimental [45, 215], théorique et numérique [216]) ou les domaines connexes en matériaux composites obtenus par l'approche « bottom-up » [12, 13, 194].

La stabilité de ces structures rappelle les modèles des micelles de surfactants appliqués aux polymères, mais cette fois elle implique le co-assemblage d'espèces différentes. En premier lieu, le rapport des deux réactifs co-assemblés représente une variable d'ajustement cruciale, de même que la concentration totale de réactifs dans le milieu réactionnel.

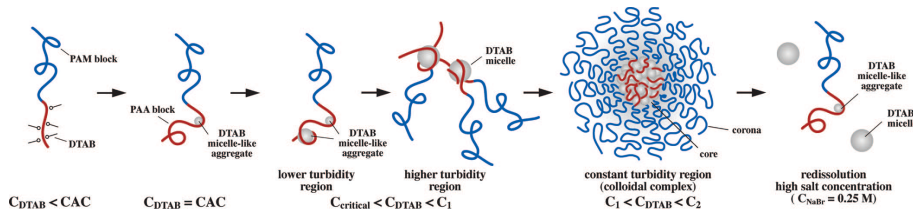


FIGURE 1.12 – Schéma des étapes de complexation observées entre des copolymères diblocs chargés/neutres et des micelles de surfactants de charge opposée, à concentration en surfactant croissante, à faible puis à forte force ionique (tiré de [44]).

Dans le cas de complexation électrostatique, l'égalité des charges structurales apportées par les deux espèces représente généralement le rapport maximisant la complexation. Celle-ci peut être réversible ou irréversible, elle peut former une structure à l'équilibre ou hors-équilibre, et peut être figée ou évoluant sur des temps longs. En particulier, certaines espèces s'associent toujours en rapport stœchiométrique pour former des objets de charge structurale totale nulle (stœchiométrie de charge) ou présentent un léger excès de charge systématique [89]. Les espèces en excès ne sont alors pas intégrées aux complexes. Dans certains cas les complexes stœchiométriques co-existent avec des complexes chargés transitoires solubles [30, 44]. Dans d'autres systèmes, les associations non-stœchiométriques sont possibles et les espèces en excès sont intégrées dans les structures complexées [26, 43]. Un exemple de complexation de copolymère et de micelles de surfactants de charge opposée est illustré sur la figure 1.12. Par certains aspects, les structures obtenues par co-assemblage peuvent rappeler les micelles formées par l'auto-assemblage de copolymères à bloc [29].

Intéressons-nous plus particulièrement aux travaux portant sur la complexation de nanoparticules avec des copolymères.

2.4 Complexes hybrides de nanoparticules et de copolymère

L'intégration de matériaux inorganiques dans un complexe hybride grâce aux propriétés de stabilisation des copolymères fait généralement appel à une interaction attractive parmi celles que nous avons introduites p. 20.

Les objets hybrides obtenus à partir d'interactions hydrophiles ou hydrophobes avec un copolymère présentent une variété de forme intéressantes comme le montre l'exemple du tableau 1.13, obtenus avec des nanoparticules magnétiques et des copolymères amphiphiles diblocs (de type hydrophile-*b*-hydrophobe). Ces objets sont obtenus en favorisant l'affinité des nanoparticules avec l'un ou l'autre des blocs du copolymère, et peuvent mener selon la longueur des blocs respectifs à des micelles dopées en NPM, à des vésicules contenant des NPM dans l'épaisseur de leur membrane ou encore à des vésicules renfermant des NPM dans leur espace interne.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticules	$\text{PB}_{17}\text{-}b\text{-PGA}_p$	$\text{PB}_{36}\text{-}b\text{-PGA}_{145}$ in H_2O	$\text{PB}_{48}\text{-}b\text{-PGA}_{114}$ in H_2O	$\text{PB}_{38}\text{-}b\text{-PGA}_{56}$ in H_2O	$\text{PB}_{48}\text{-}b\text{-PGA}_{20}$ in CH_2Cl_2
-surfacted in CH_2Cl_2 $d_0=6.8\text{nm}$ $\sigma=0.24$		A Magnetic Micelles	Magnetic Micelles	B Magnetic vesicles	Magnetic vesicles
-acidic in HNO_3 (pH=1.2) $d_0=6.8\text{nm}$ $\sigma=0.24$					C Magnetic vesicles
-citrate in Na_3Cit (pH=7) $d_0=6.6\text{nm}$ $\sigma=0.21$				D Magnetic vesicles	not properly dispersed
		Objects are not properly dispersed (after 1 month)			
		not properly dispersed			

FIGURE 1.13 – Tableau tiré de [52] schématisant les différents objets hybrides magnétiques formés à partir du copolymère polybutadiène-*b*-poly(glutamic acid), noté (PB-*b*-PGA), et de nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) présentant différents traitements de surface, dans un solvant aqueux (H_2O) ou organique (dichlorométhane CH_2Cl_2).

Des objets exploitant la complexation électrostatique entre un copolymère dibloc chargé-neutre et des nanoparticules d'oxydes chargées de signe opposé ont été étudiées par Berret *et al.* par diffusion de la lumière statique et dynamique (SLS, DLS) et par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) [6, 47, 48, 89, 89]. Les nanoparticules utilisées présentent une charge de surface positive (CeO_2 , YHA) ou négative grâce à un traitement de surface au citrate ou au PAA (CeO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Eu}:\text{YVO}_4$), et complexées avec un copolymère chargé-neutre de signe opposé, soit PSS-*b*-PAM ou PANa-*b*-PAM (chargé négativement), soit le PTEA-*b*-PAM (chargé positivement)⁴. La préparation des échantillons est obtenue à partir de dispersions séparées de particules et de copolymères, préparés à une concentration massique c et

4. Nomenclature : yttrium hydroxyacetate (YHA); Europium-doped yttrium vanadate ($\text{Eu}:\text{YVO}_4$); poly(styrene sulfonate de sodium) (PSS) poly(triméthyl ammonium éthylacrylate de méthylsulfate) (PTEA); poly(acrylamide) (PAM); poly(acrylate de sodium) (PANa)

mélangées avec un rapport des deux espèces noté X . Le diagramme ternaire exploré est représenté par la figure 1.14. La formation des complexes est spontanée, mais présente une polydispersité non-négligeable [47].

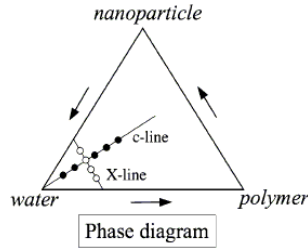


FIGURE 1.14 – Variables c et X d’exploration du diagramme de phase ternaire « eau + nanoparticule + copolymère » (tiré de [48]).

Les mesures de DNPA ont permis de mettre en évidence une structure cœur-coquille formées d’un noyau plus ou moins dense de particules et de polymère (bloc adsorbant), entouré d’une couronne de polymère PAM en brosse stabilisante. Les mesures de SLS et de DLS (voir figure 1.15) sont cohérentes avec un modèle de complexation stœchiométrique très proche de la compensation de charge, dépendant du poids moléculaire du bloc adsorbant et de la charge de surface des particules.

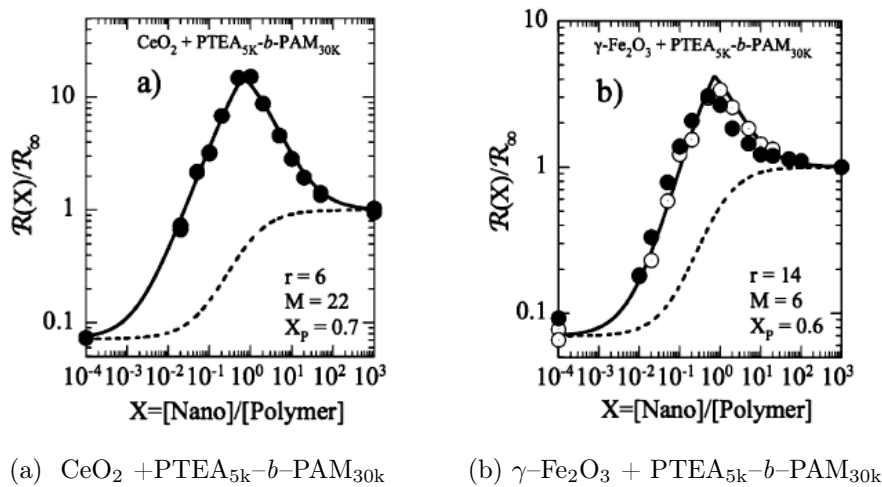


FIGURE 1.15 – Diffusion statique de la lumière (SLS) présentant la complexation électrostatique de particules d’oxydes (céria et maghémite) avec le copolymère dibloc $\text{PTEA}_{5k}\text{-}b\text{-PAM}_{30k}$ (tiré de [89]).

L’analyse de DNPA présente dans le cas de complexes concentrés un comportement fortement répulsif caractérisé par un pic de corrélation inter-agrégat que l’on reporte sur la figure 1.16 [48].

Formés à partir de NPM, ces objets présentent des applications comme agents de contraste en IRM, comme l’on montré des mesures de résonance magnétique en échos de spin [6]. À partir de nanoparticules de CeO_2 , des assemblages similaires ont

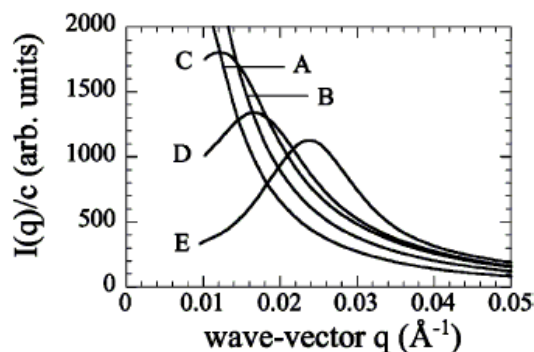


FIGURE 1.16 – Apparition d’un pic de structure entre agrégats hybrides de YHA-(PANa-*b*-PAM) à mesure que l’échantillon est concentré par séchage, jusqu’à passer une transition sol-gel (tiré de [48]) pour les concentrations massiques c (wt) = 2% (A), 3.7% (B), 10.8% (C), 22% (D), and 40 % (E). Tous les échantillons sont initialement préparés à $c = 2$ wt % avec le copolymère PANa_{5k}-*b*-PAM_{30k}. Les échantillons C et D sont visqueux, et E est gel).

permis de mettre au point des traitements de surface anti-salissants [217–219]. Une image de microscopie électronique à transmission illustre ce type d’objet 1.17(a).

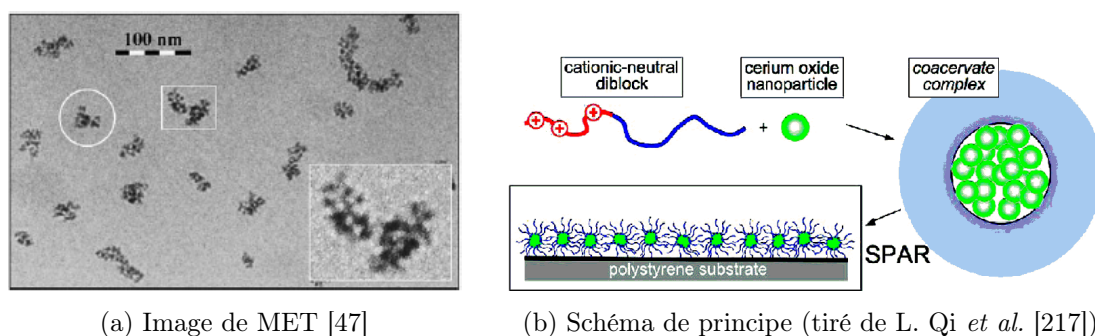


FIGURE 1.17 – Agrégats hybrides $\text{CeO}_2 + \text{PTEA-}b\text{-PAM}$ et leur application pour des traitements de surface anti-salissants.

Nous reprendrons ces travaux dans l’étude des propriétés structurales et magnétiques des complexes de nanoparticules de maghémite plus grosses et de copolymère PTEA-*b*-PAM de masse moléculaire variable. Nous étudierons l’influence des paramètres c et X mais aussi l’influence du citrate libre et le mode de complexation de ces espèces, en empruntant deux voies : la voie de complexation rapide, correspondant à une formation spontanée des complexes par un mélange « one-shot » (étudié chapitre 5), et une voie progressive obtenue en deux étapes, par un premier mélange à haute force ionique, où les espèces n’interagissent pas, suivi d’un abaissement de la force ionique du milieu par dialyse (étudié au chapitre 6). Ce procédé a été également étudié en parallèle de notre travail sur des nanoparticules de CeO_2 et ont montré que la vitesse d’abaissement de la force ionique I_{ion} joue un rôle-clé [220]. Dans les deux cas, nous nous intéresserons à la fois à l’étude morphologique et structurale de ces objets (taille, forme, stabilité, structure locale) et à leur propriétés magnétiques

et magnéto-orientationnelles de ces objets, par mesures d'aimantation, de relaxation magnéto-induite et éventuellement de relaxation forcée sous champ magnétique variable pour les plus gros objets.

Nous avons vu dans la section 1.2 p.9 que les ferrofluides citratés que nous utilisons sont des dispersions stabilisées de nanoparticules magnétiques de ferrite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{CoFe}_2\text{O}_4$) à pH neutre grâce à leur charge de surface saturée et à leur effet stérique supplémentaire. Ces particules présentent l'inconvénient d'être déstabilisées à haute force ionique, compromettant la possibilité d'appliquer une force ionique I_{ion} trop importante sans déstabiliser la suspension. Un traitement de surface plus efficace sera pour cela nécessaire, à l'aide de petits polyélectrolytes de PAA [187].

Tous ces différents exemples d'objets magnétiques composites possèdent des propriétés magnétiques susceptibles d'induire sous champ une aimantation et un mode d'orientation spécifiques. De plus, la maîtrise de leur couplage magnéto-orientationnel est souvent à l'origine de certaines de leur applications (microrhéologie, microfluidique, ...). Nous allons donc détailler dans la dernière partie de ce chapitre les principaux comportements sous champs d'objets magnétiques simples, en nous restreignant aux objets à symétrie axiale avec des propriétés magnétiques linéaires.

3 Propriétés d'objets magnétiques uniaxes

Sous le terme d'objets magnétiques uniaxes, nous considérons des objets qui présentent des propriétés magnétiques admettant une symétrie axiale. À la suite d'un bref rappel du magnétisme dans la matière, nous présentons successivement les propriétés magnétiques et magnéto-orientationnelles de certains systèmes magnétiques simples lorsqu'on leur applique un champ magnétique statique ou variable. Dans le cas statique, nous verrons comment ces couplages orientent les objets en présence d'un champ magnétique, en compétition avec les fluctuations thermiques. Ce sont donc des modèles adaptés aux objets browniens. Enfin nous envisagerons le cas de dynamiques non-browniennes de ré-orientation d'objets sous champ basculé ou tournant. Nous ferons ainsi régulièrement appel à ces modèles dans la suite de ce travail.

3.1 Ordre magnétique

Les matériaux magnétiques peuvent présenter différents ordres magnétiques en champ nul et sous champ, qui sont résumés sur la figure 1.18. Les ferrites, qui constituent les grains magnétiques utilisés dans ce travail (maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et ferrite de cobalt CoFe_2O_4), présentent un ordre local de spins ferrimagnétiques, c'est-à-dire qu'elles possèdent deux sous-réseaux de spins inégaux d'orientation opposée par maille cristalline. Elles ont par conséquent une aimantation totale non-nulle \vec{M} , et ont pour cela des propriétés proches des ferromagnétiques.

L'ordre paramagnétique concerne des matériaux d'aimantation moyenne nulle en l'absence de champ, et s'aimantant parallèlement au champ magnétique lorsque celui-ci est appliqué. En champ faible, l'aimantation \vec{M} du matériau est proportion-

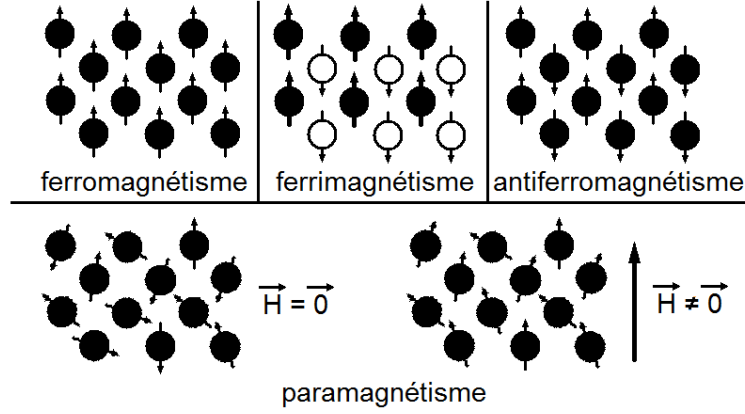


FIGURE 1.18 – Illustration des différents ordres magnétiques dans la matière.

nelle au champ \vec{H} appliqué et l'on a :

$$\vec{M} = \bar{\chi} \vec{H} \quad (1.19)$$

où $\bar{\chi}$ est le tenseur de susceptibilité magnétique du matériau. Dans les milieux isotropes, cette susceptibilité est un scalaire, que l'on pourra dans ce cas noter χ .

Enfin, introduisons le moment magnétique $\vec{\mu}$ qui est porté par un objet de volume V et d'aimantation uniforme \vec{M} . Il s'écrit alors $\vec{\mu} = V\vec{M}$. Ce moment magnétique est permanent pour un objet ferro- ou ferrimagnétique formé d'un monodomaine magnétique. Il sera induit et dépendant du champ pour un matériau paramagnétique. Nous pouvons maintenant introduire les énergies mises en jeu dans un système magnétique en interaction avec un champ \vec{H} .

3.2 Couplages magnétiques

Les couplages magnétiques élémentaires qui interviennent dans nos systèmes uniaxes sont de trois types : le couplage dipôle – champ magnétique, le couplage dipôle permanent – axe d'anisotropie, et la relation aimantation – champ appliqué, via le champ démagnétisant des objets considérés.

Couplage dipôle – champ magnétique

Soumis à un champ magnétique, l'énergie Zeeman E_{mag} d'un moment magnétique (permanent ou induit) s'écrit comme :

$$E_{\text{mag}} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (1.20)$$

Lorsque ce moment n'est pas parallèle à \vec{H} , un couple $\vec{\Gamma}_{\text{mag}}$ apparaît :

$$\vec{\Gamma}_{\text{mag}} = \mu_0 \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (1.21)$$

Dans le cas d'un dipôle magnétique permanent, noté $\vec{\mu}_p$, on introduit le paramètre de Langevin ξ , sans dimension, qui compare l'énergie du couplage magnétique entre

$\vec{\mu}_p$ et \vec{H} , favorable à l'alignement des dipôles, à l'énergie thermique $k_B T$ qui tend à leur désorientation. On le définit comme :

$$\xi = \frac{\mu_0 \mu_p H}{k_B T} \quad (1.22)$$

Couplage dipôle permanent – axe d'anisotropie

Dans le cas particulier d'un objet uniaxe d'aimantation permanente, le moment magnétique $\vec{\mu}_p$ est lié à l'axe d'anisotropie de l'objet par une énergie d'anisotropie notée $E_a(\vec{\mu}_p, \vec{\nu})$:

$$E_a(\vec{\mu}_p, \vec{\nu}) = E_a (\vec{e} \cdot \vec{\nu})^2 \quad (1.23)$$

avec \vec{e} le vecteur unitaire tel que $\vec{\mu}_p = \mu_p \vec{e}$, et le vecteur $\vec{\nu}$ définissant l'axe de symétrie de l'objet. Selon le signe de cette énergie, l'axe de symétrie sera celui dit de facile aimantation, ou éventuellement de difficile aimantation. Dans les systèmes que nous considérerons dans toute la suite de ce travail, *l'axe de symétrie sera toujours l'axe de facile aimantation*. Insistons sur le fait que l'énergie E_a est une propriété intrinsèque de l'objet considéré, pouvant dépendre de sa composition et de sa forme, mais pas de la présence d'un champ magnétique appliqué. Introduisons le paramètre adimensionné ς qui est l'énergie d'anisotropie d'un grain normalisée par l'énergie thermique $k_B T$:

$$\varsigma = \frac{E_a}{k_B T} \quad (1.24)$$

Lorsque $\varsigma \gg 1$, ce couplage est très fort et l'on peut considérer que le vecteur $\vec{\mu}_p$ est toujours aligné à l'axe de facile aimantation. C'est l'approximation de « dipôles rigides ». Autrement, on prend en compte ce degré de liberté de $\vec{\mu}_p$ par rapport à $\vec{\nu}$ dans le modèle des « dipôles mous ».

Les propriétés magnéto-orientationnelles de cet objet lorsqu'il est soumis à un champ magnétique externe sont alors conditionnées par le couplage entre le dipôle et le champ magnétique d'une part, et le couplage entre le dipôle et l'axe de facile aimantation d'autre part.

Relation aimantation – champ appliqué, via le champ démagnétisant

Pour les objets magnétiques de taille finie, la discontinuité entre le milieu aimanté et son environnement non-aimanté entraîne l'existence d'un champ démagnétisant \vec{H}_d dans le matériau magnétique, sensible à la forme de l'objet, et qui s'oppose toujours à son aimantation \vec{M} . Cet effet est équivalent au champ électrique dépolarisant \vec{E}_d produit par la polarisation \vec{P} d'un diélectrique. En pratique, cet effet peut être responsable dans les objets ferromagnétiques d'une part plus ou moins importante de l'énergie d'anisotropie E_a introduite plus tôt, et sa contribution ne nécessite pas d'introduire explicitement le champ démagnétisant [221].

En revanche, dans les objets paramagnétiques, la contribution de ce champ démagnétisant modifie la valeur du champ magnétique interne perçu par le matériau. Considérons un ellipsoïde de révolution constitué d'un matériau paramagnétique de susceptibilité magnétique interne isotrope $\chi \equiv \chi_{\text{int}}$. Il présente à cause de sa géométrie (prolate ou oblate) une susceptibilité magnétique externe $\bar{\chi}_{\text{ext}}$ tensorielle,

différente parallèlement ou perpendiculairement à son axe de symétrie. L'aimantation $\vec{M} = \chi_{\text{int}} \vec{H}_{\text{int}}$ lorsqu'elle est exprimée à partir du champ \vec{H}_{ext} ne s'écrit plus comme un scalaire, mais fait intervenir un tenseur $\bar{\bar{N}}$ appelé le facteur démagnétisant (ou dépolarisant), dépendant de la géométrie de l'objet.

Le champ magnétique interne \vec{H}_{int} s'écrit alors comme la somme du champ externe \vec{H}_{ext} et du champ démagnétisant \vec{H}_d :

$$\begin{aligned}\vec{H}_{\text{int}} &= \vec{H}_{\text{ext}} + \vec{H}_d \\ &= \vec{H}_{\text{ext}} - \bar{\bar{N}} \vec{M}\end{aligned}\quad (1.25)$$

On fait intervenir ici le tenseur des coefficients de champ démagnétisant $\bar{\bar{N}}$ de l'ellipsoïde qui s'écrit dans son référentiel propre comme :

$$\bar{\bar{N}} = \begin{pmatrix} N^{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & N^{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & N^{\perp} \end{pmatrix}_{(\vec{e}_{\parallel}, \vec{e}_{\perp}, \vec{e}_z)} \quad (1.26)$$

Pour un ellipsoïde allongé (ou prolate, c'est-à-dire pour $a > b$), les facteurs démagnétisants N^{\parallel} et N^{\perp} sont de la forme [222] :

$$N^{\parallel} = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left[\ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 2e \right] \quad ; \quad N^{\perp} = \frac{1 - N^{\parallel}}{2} \quad (1.27)$$

où e représente l'excentricité de l'ellipsoïde, définie comme $e = \sqrt{1 - (b/a)^2}$.

Selon le champ magnétique interne ou externe considéré, l'aimantation résultante s'écrit :

$$M^{\parallel} = \chi_{\text{ext}}^{\parallel} H_{\text{ext}}^{\parallel} = \chi_{\text{int}}^{\parallel} H_{\text{int}}^{\parallel} \quad ; \quad M^{\perp} = \chi_{\text{ext}}^{\perp} H_{\text{ext}}^{\perp} = \chi_{\text{int}}^{\perp} H_{\text{int}}^{\perp} \quad (1.28)$$

Puisque la susceptibilité magnétique interne de l'objet est isotrope, on a $\chi = \chi_{\text{int}}^{\parallel} = \chi_{\text{int}}^{\perp}$. En utilisant l'éq. 1.25, on obtient dans les deux directions :

$$\chi_{\text{ext}}^{\parallel} = \frac{\chi}{1 + N^{\parallel} \chi} \quad ; \quad \chi_{\text{ext}}^{\perp} = \frac{\chi}{1 + N^{\perp} \chi} \quad (1.29)$$

En pratique, le couplage magnéto-orientationnel de l'objet paramagnétique soumis à un champ externe est lié à son énergie Zeeman introduite par la relation 1.20, ou de façon équivalente, au couple mécanique $\vec{\Gamma}$ qu'il entraîne (relation 1.21). Le produit vectoriel $\vec{\mu} \times \vec{H}$ intervenant dans le couple montre que seule la partie anisotrope de χ est impliquée dans le couplage magnéto-orientationnel. On introduit donc la susceptibilité magnétique anisotrope comme :

$$\Delta\chi = \chi_{\text{ext}}^{\parallel} - \chi_{\text{ext}}^{\perp} \quad (1.30)$$

Cette susceptibilité magnétique anisotrope $\Delta\chi$ est finalement reliée à χ par :

$$\Delta\chi = \frac{(N^{\perp} - N^{\parallel})\chi}{(1 + N^{\parallel}\chi)(1 + N^{\perp}\chi)} \quad (1.31)$$

Comme pour les autres couplages, nous pouvons introduire un paramètre adimensionné ζ comparant l'énergie Zeeman de l'objet paramagnétique à l'énergie thermique :

$$\zeta = \frac{\mu_0 V \Delta\chi H^2}{k_B T} \quad (1.32)$$

Ce paramètre est l'analogie du paramètre de Langevin ξ introduit plus tôt pour le cas ferromagnétique.

L'expression 1.31 de $\Delta\chi$ peut se simplifier dans le cas limite d'un ellipsoïde très allongé ($b/a \ll 1$). Dans ce cas, les facteurs démagnétisants tendent vers les valeurs asymptotiques suivantes :

$$N^{\parallel} \rightarrow 0 \quad ; \quad N^{\perp} \rightarrow \frac{1}{2} \quad (1.33)$$

et l'expression de $\Delta\chi$ se simplifie :

$$\chi_{\text{ext}}^{\parallel} = \chi \quad \text{et} \quad \chi_{\text{ext}}^{\perp} = \frac{2\chi}{2+\chi} \quad \text{d'où} \quad \Delta\chi = \frac{\chi^2}{2+\chi} \quad \text{avec} \quad \Delta\chi \geq 0 \quad (1.34)$$

La variation de $\Delta\chi$ en fonction de χ est représentée sur la figure 1.19, pour différents rapports d'aspect a/b .

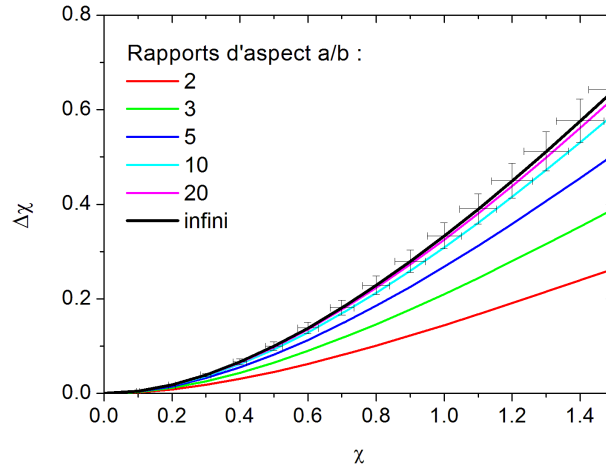


FIGURE 1.19 – Dépendance de la susceptibilité magnétique anisotrope $\Delta\chi$ en fonction de la susceptibilité interne χ d'un milieu paramagnétique, pour différents rapports d'aspects a/b d'objets prolates ($a > b$). Les barres d'erreurs en χ sont représentées pour une mesure expérimentale de $\Delta\chi$ précise à 5% dans le cas où $a/b \rightarrow \infty$.

Décrivons maintenant les comportements caractéristiques de différents objets simples auxquelles nous ferons appel dans la suite de notre travail. Nous commençons par décrire l'aimantation et l'orientation sous champ d'une assemblée de particules ferromagnétiques browniennes dans l'hypothèse où l'interaction entre dipôles est négligeable. Nous présenterons les comportements limites de ce modèle et son application pour le cas des ferrofluides. Ensuite, nous verrons le cas d'un objet possédant un moment magnétique permanent dans le cas $E_a \rightarrow \infty$, auquel s'ajoute une susceptibilité anisotrope $\Delta\chi$. Nous considérerons enfin différents cas de relaxation d'objets ferromagnétiques et paramagnétiques sous l'effet d'un champ magnétique variable \vec{H} dans le cas de frottements visqueux.

3.3 Particules ferromagnétiques sous champ statique

L'énergie libre d'une particule ferromagnétique uniaxe soumise à un champ magnétique statique \vec{H} s'écrit comme la somme de son énergie Zeeman et de son énergie

d'anisotropie :

$$U_{\text{ferro}}(\vec{e}, \vec{\nu}) = -E_{\text{mag}} (\vec{e} \cdot \vec{h}) - E_a (\vec{e} \cdot \vec{\nu})^2 \quad (1.35)$$

$$= -E_{\text{mag}} \cos \alpha - E_a \cos^2 \beta \quad (1.36)$$

où l'on introduit le vecteur unitaire \vec{h} comme $\vec{H} = H\vec{h}$. Les angles α , β et θ sont définis sur la figure 1.20.

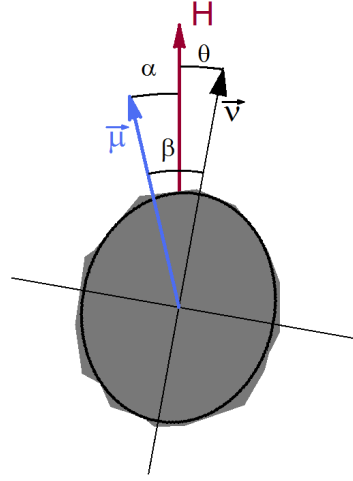


FIGURE 1.20 – Schéma d'une nanoparticule magnétique de moment $\vec{\mu}$ soumise à un champ magnétique \vec{H} . L'angle α définit l'orientation du moment $\vec{\mu}$ par rapport au champ \vec{H} , β l'orientation de $\vec{\mu}$ par rapport à l'axe $\vec{\nu}$ de facile aimantation, et θ représente l'orientation de $\vec{\nu}$ par rapport à \vec{H} .

Intéressons-nous successivement à l'aimantation d'une suspension de telles particules sous l'effet d'un champ magnétique statique dans le cas d'une suspension diluée, puis concentrée, et ensuite à leur paramètre d'ordre orientationnel sous champ.

Modèle de Langevin pour l'aimantation

L'aimantation d'une particule ferromagnétique libre de tourner mécaniquement sous l'application d'un champ magnétique statique ne sollicite que son énergie Zeeman E_{mag} , tandis que l'énergie E_a est non-pertinente. On peut donc utiliser le modèle de Langevin pour calculer l'aimantation macroscopique d'une dispersion de particules ferromagnétiques peu concentrée. Cette aimantation peut être modélisée par un ensemble de petits dipôles magnétiques permanents $\vec{\mu}$ dont les orientations fluctuent au cours du temps, et qui s'orientent progressivement sous l'action d'un champ magnétique \vec{H} . C'est une approximation de champ moyen où le couplage entre moments $\vec{\mu}$ est négligeable.

À l'équilibre thermodynamique, la moyenne statistique doit être prise sur la distribution $P_{\text{ferro}}(\alpha, \beta)$ à l'équilibre :

$$P_{\text{ferro}}(\alpha, \beta) = Z_{\text{ferro}}^{-1} \exp(-U_{\text{ferro}}(\alpha, \beta)/k_B T) \quad (1.37)$$

$$Z_{\text{ferro}} = \int_{\alpha, \beta} \exp(-U_{\text{ferro}}(\alpha, \beta)/k_B T) d\vec{e} d\vec{\nu} \quad (1.38)$$

avec Z_{ferro} la fonction de partition du système intégrée sur toutes les orientations α et β , cette dernière étant sans effet car les grains sont libres de tourner en phase liquide.

L'aimantation de la suspension fait intervenir le paramètre d'ordre dipolaire $S_{1,\alpha}(\xi)$:

$$\vec{M} = m_s \phi S_{1,\alpha}(\xi) \vec{h} \quad (1.39)$$

où m_s est l'aimantation des particules ferromagnétiques, ϕ leur fraction volumique, et $S_{1,\alpha}(\xi)$ le paramètre d'ordre dipolaire des moments $\vec{\mu}$, défini comme la moyenne d'ensemble du polynôme de Legendre d'ordre 1 $\langle P_1(\cos \alpha) \rangle = \langle \cos \alpha \rangle$.

Puisque l'on néglige les interactions dipolaires entre moments, on retrouve le modèle du paramagnétisme de Langevin [223] :

$$S_{1,\alpha} = \mathcal{L}_1(\xi) \quad (1.40)$$

$$\text{en définissant } \mathcal{L}_1(\xi) = \coth(\xi) - 1/\xi \quad (1.41)$$

où $\mathcal{L}_1(x)$ est la fonction de Langevin du premier ordre.

L'expression finale de l'aimantation de la suspension diluée est donc :

$$\vec{M} = m_s \phi \mathcal{L}_1(\xi) \vec{h} \quad (1.42)$$

Modèle de Langevin pour l'orientation

L'orientation moyenne des axes d'anisotropie des objets est liée au couplage avec l'énergie E_a des moments magnétiques $\vec{\mu}$. Si les moments sont orientés sous l'effet d'un champ magnétique \vec{H} , ils vont à leur tour induire un ordre orientationnel dans les axes d'anisotropie des objets. Considérons comme précédemment le cas à faible fraction volumique où les interactions entre dipôles magnétiques sont négligeables.

L'orientation moyenne des axes d'anisotropie peut être décrite par le paramètre d'ordre quadrupolaire S_2 (nématique) défini comme la moyenne d'ensemble du polynôme de Legendre d'ordre 2, noté $P_2(\cos \theta)$, sur les orientations de $\vec{\mu}$ et $\vec{\nu}$:

$$S_2 = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle_{\alpha,\beta} \quad (1.43)$$

Notons que le paramètre d'ordre dipolaire $S_1 = \langle P_1(\cos \theta) \rangle$ est rigoureusement nul car le couplage $(\vec{e} \cdot \vec{\nu})^2$ de l'équation 1.35 n'est pas polarisé. À ce titre, il ne doit pas être confondu avec le paramètre d'ordre dipolaire $S_{1,\alpha} = \langle P_1(\cos \alpha) \rangle$ des dipôles magnétiques permanents $\vec{\mu}$.

À l'aide des mêmes relations 1.37 et 1.38, la moyenne d'ensemble peut être effectuée rigoureusement et donne [223] :

$$S_2(\xi, \varsigma) = \mathcal{L}_2(\xi) \Sigma_2(\varsigma) \quad (1.44)$$

où interviennent les paramètres adimensionnés ξ et ς déjà introduits p. 30 et p. 30. On y fait apparaître la fonction de Langevin du 2^e ordre $\mathcal{L}_2(\xi)$, définie comme :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_2(\xi) &= 1 - \frac{3 \mathcal{L}_1(\xi)}{\xi} \\ &= 1 - \frac{3 \coth(\xi)}{\xi} + \frac{3}{\xi^2} \end{aligned} \quad (1.45)$$

La fonction $\Sigma_2(\varsigma)$ a été introduite dans [223] comme :

$$\Sigma_2(\varsigma) = \frac{3}{2} \left[\frac{d}{d\varsigma} \ln R(\varsigma) - \frac{1}{3} \right] ; \quad R(\varsigma) = \int_0^1 e^{\varsigma x^2} dx \quad (1.46)$$

où la fonction $R(\varsigma)$ représente l'intégrale de Dawson [224]. Elle dépend de la taille et de la nature des nanoparticules utilisées. Elle ne varie donc pas avec la valeur du champ H appliqué. Nous l'exprimons à l'aide de la fonction erreur imaginaire $\operatorname{erfi}(x) = \operatorname{erf}(ix)/i$ définie comme :

$$\operatorname{erfi}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{t^2} dt \quad (1.47)$$

On trouve alors que la fonction $\Sigma_2(\varsigma)$ s'écrit comme :

$$\begin{aligned} \Sigma_2(\varsigma) &= -\frac{1}{2} - \frac{3}{4\varsigma} + \sqrt{\frac{9}{4\pi\varsigma}} \frac{e^\varsigma}{\operatorname{erfi}(\sqrt{\varsigma})} \\ &= \frac{3}{4\varsigma} \left(\sqrt{\frac{4\varsigma}{\pi}} \frac{e^\varsigma}{\operatorname{erfi}(\sqrt{\varsigma})} - 1 \right) - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.48)$$

Explicitons l'expression des formes asymptotiques des deux fonctions suivantes :

$$\mathcal{L}_2(\xi) = \begin{cases} \xi^2/15 & \text{pour } \xi \ll 1 \\ 1 - 3/\xi & \text{pour } \xi \gg 1 \end{cases} \quad (1.49)$$

$$\Sigma_2(\varsigma) = \begin{cases} 2\varsigma/15 & \text{pour } \varsigma \ll 1 \\ 1 - 3/2\varsigma & \text{pour } \varsigma \gg 1 \end{cases} \quad (1.50)$$

Ces deux fonctions sont monotones croissantes et saturent à 1 lorsque leur argument respectif tend vers l'infini. Nous les avons représenté sur la figure 1.50. Lorsque l'énergie d'anisotropie E_a des grains est négligeable devant $k_B T$, ς et le terme $\Sigma_2(\varsigma)$ tendent vers zéro : les moments magnétiques $\vec{\mu}_p$ des particules relaxent librement par rapport aux grains, c'est le *superparamagnétisme de Néel*. Dans ce cas, l'application d'un champ magnétique \vec{H} oriente les moments $\vec{\mu}_p$ sans entraîner la rotation physique des objets, et S_2 est également nul. Dans la limite opposée où $\varsigma \rightarrow \infty$, le couplage est total entre $\vec{\mu}_p$ et \vec{v} et l'on a $\Sigma_2 = 1$. Le paramètre d'ordre S_2 est donc entièrement couplé au champ, et l'on a idéalement $S_2 = \mathcal{L}_2(\xi)$. On parle dans ce cas de « dipôles rigides ». Lorsque le terme ς est intermédiaire, on parle de « dipôles mous ».

Applications à l'aimantation d'un ferrofluide

On assimile dans un premier temps les particules du ferrofluide à des sphères de diamètres d . Le moment magnétique porté par les NPM peut alors s'écrire :

$$\mu(d) = m_s \frac{\pi d^3}{6} \quad (1.51)$$

car à cette échelle les particules sont des monodomains magnétiques.

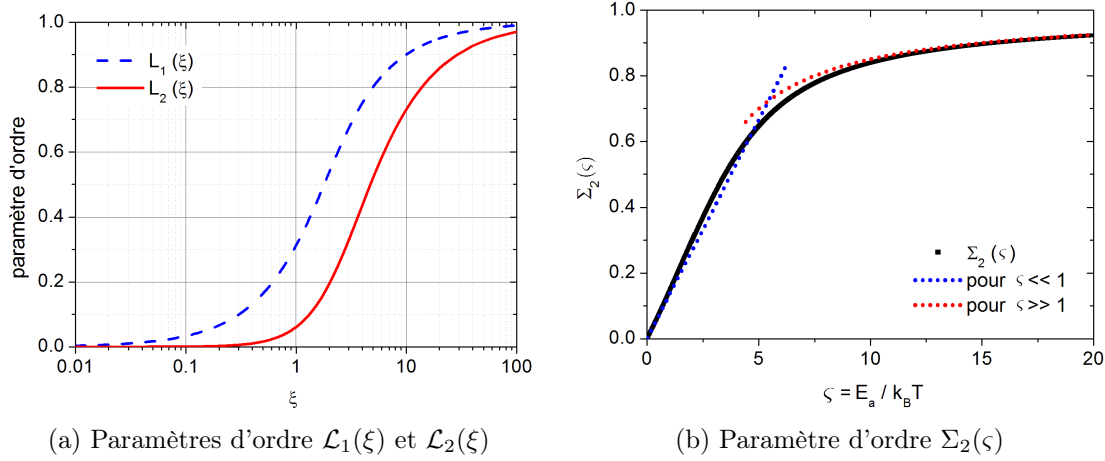


FIGURE 1.21 – Évolution des paramètres d'ordre $\mathcal{L}_1(\xi)$ et $\mathcal{L}_2(\xi)$ associés au couplage $(\vec{\mu}, \vec{h})$ et $\Sigma_2(\zeta)$ associé au couplage $(\vec{\nu}, \vec{\mu})$. Pour $\Sigma_2(\zeta)$ nous avons également tracé les variations asymptotiques des expressions 1.50.

La polydispersité Les NPM d'un ferrofluide étant souvent polydisperses en taille, on prend en compte leur polydispersité dans les grandeurs mesurées en procédant à une intégrale sur toutes les tailles de la distribution $P(d, d_0, \sigma)$. L'aimantation du ferrofluide décrite par l'équation 1.42 s'écrit alors :

$$M(\xi(d_0, \sigma)) = M_s \frac{\int d^3 \mathcal{L}_1(\xi(d)) P(d, d_0, \sigma) dd}{\int d^3 P(d, d_0, \sigma) dd} \quad (1.52)$$

La pondération par d^3 est due au fait que l'on prend en compte la fraction volumique $\phi(d) = N(d) v_p(d)/V_{tot}$ de chaque population de taille d , donc de $N(d)$ particules de volume $v_p(d) = \pi d^3/6$. Dans cette notation, $N(d)$ n'est autre que $P(d, d_0, \sigma) dd$.

Les cas limites On peut distinguer deux cas-limite de la première loi de Langevin, à bas champ (LF pour "low field") et à haut champ (HF pour "high field") :

- limite LF : pour $\xi \ll 1$, on a

$$\mathcal{L}_1(\xi) \sim \xi/3 \quad (1.53)$$

La polydispersité (d_0, σ) fait apparaître dans cette expression le moment $(d_{LF}^{aim})^3 = \langle d^6 \rangle / \langle d^3 \rangle$ tel que $d_{LF}^{aim} = d_0 \exp(4, 5\sigma^2)$ et donc $\mathcal{L}_1(\xi) \sim \xi(d_{LF}^{aim})/3$

- limite HF : pour $\xi \gg 1$, on a

$$\mathcal{L}_1(\xi) \sim 1 - 1/\xi \quad (1.54)$$

La polydispersité fait ici intervenir le moment

$(d_{HF}^{aim})^3 = \langle d^3 \rangle$ tel que $d_{HF}^{aim} = d_0 \exp(1, 5\sigma^2)$ ce qui donne $\mathcal{L}_1(\xi) \sim 1 - 1/\xi(d_{HF}^{aim})$

L'aimantation à saturation Les nanoparticules magnétiques présentent une aimantation à saturation qui est souvent inférieure à l'aimantation en masse du matériau. Ainsi l'aimantation à saturation de la maghémite est de $m_s(\text{massif}) =$

$3,75 \cdot 10^5$ A/m alors que la valeur moyenne mesurée sur les nanoparticules est de m_s (particule) $\approx 3,1 \cdot 10^5$ A/m. On attribue cet effet à la présence d'une couche de surface non-magnétique dans laquelle les spins de surfaces sont désorientés [129,225] (cf. fig. 1.22).

Une autre façon de décrire les NPM est d'attribuer une aimantation en masse m_s (massif) à la seule fraction volumique ϕ_{mag} de matériau proprement magnétique, correspondant à des particules ferromagnétiques plus petites. Nous retiendrons dans cette étude la première description.

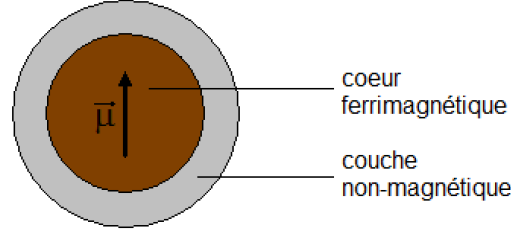


FIGURE 1.22 – Présence d'une couche non-magnétique en surface des nanoparticules, à l'origine d'une aimantation à saturation plus faible que dans le matériau massif

Effet de la concentration : correction de champ moyen Des modèles de champ moyen modifié ont été proposés pour décrire correctement l'aimantation sous champ des ferrofluides concentrés, où l'interaction mutuelle entre moments dipolaires $\vec{\mu}_p$ n'est plus négligeable [129]. On utilise pour cela le paramètre $\bar{\gamma}$ introduit p. 7, qui prend en compte les interactions magnétiques dipolaires moyennes entre nanoparticules. Celles-ci sont alors prises en compte par un paramètre de Langevin effectif ξ_e tel que :

$$\xi_e = \xi + \lambda \bar{\gamma} \mathcal{L}(\xi_e) \quad (1.55)$$

Ce paramètre tient compte du champ créé par les dipôles voisins. Le paramètre λ est une constante quantifiant ce champ effectif, et dont la valeur classique de Lorentz⁵ vaut $\lambda = 1/3$. La description de l'aimantation des ferrofluides concentrés jusqu'à $\bar{\gamma} \sim 6$ à 8 est toutefois obtenue avec l'ajustement à $\lambda = 0,22$ pour un modèle de champ moyen au premier ordre. On en tire une expression de la susceptibilité magnétique :

$$\chi(\phi) = \frac{\bar{\gamma}}{3} \frac{1}{1 - \frac{\lambda \bar{\gamma}}{3}} \quad (1.56)$$

Un modèle en perturbation au second ordre de Ivanov *et al.* [226] propose le développement suivant valable pour $\phi < 0,18$ en gardant $\lambda = 1/3$:

$$\chi(\phi) = \frac{\bar{\gamma}}{3} \left[1 + \lambda \left(\frac{\bar{\gamma}}{3} \right) + \frac{1}{144} \left(\frac{\bar{\gamma}}{3} \right)^2 \right] \quad (1.57)$$

5. Le paramètre λ est équivalent à un paramètre dépolarisant (ou démagnétisant) N^{\parallel} introduit dans l'eq. 1.27 pour une inclusion ellipsoïdale. Pour une inclusion sphérique il vaut donc $1/3$.

Pour les systèmes dilués, on retrouve dans les deux cas la relation linéaire suivante :

$$\chi_0 = \lim_{\xi \approx \xi_e \ll 1} (M/H) \approx m_s \phi \frac{\mu_0 \mu}{3k_B T} = \frac{\bar{\gamma}}{3} \quad \text{pour } \phi \ll 1 \quad (1.58)$$

Les deux modèles sont illustrés par la figure 1.23, qui montre la susceptibilité χ^m d'une large variété de ferrofluide en fonction de ϕ (tiré de [129]).

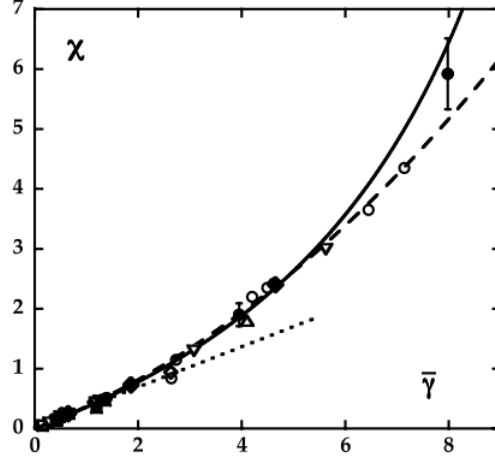


FIGURE 1.23 – Susceptibilité magnétique initiale (i.e. en champ nul) en fonction du paramètre d'interaction magnétique dipolaire $\bar{\gamma}$, tirée de [129]. Les mesures sont faites sur des ferrofluides de différentes concentration ϕ , taille et composition (γ - Fe_2O_3 et CoFe_2O_4). La courbe en trait plein désigne le modèle 1.56 avec $\lambda = 0,22$, la courbe en pointillé correspond à $\chi = \frac{\bar{\gamma}}{3}$ (1.57), et la courbe en tiret au modèle de perturbation au second ordre décrit dans [226].

Application à la biréfringence d'un ferrofluide

Pour une solution diluée ($\phi < 1\%$), la biréfringence magnéto-induite $\Delta n(H)$ d'objets magnétiques optiquement uniaxes sans interaction s'écrit comme :

$$\Delta n(H) = \delta n_{\text{grain}} \phi S_2(H) \quad (1.59)$$

$$= \delta n_{\text{grain}} \phi \mathcal{L}_2(\xi) \Sigma_2(\varsigma) \quad (1.60)$$

où δn_{grain} représente une moyenne de la biréfringence intrinsèque à chaque grain, lorsqu'il est parfaitement orienté (pour $\vec{v} \parallel \vec{e}_H$ exactement), et ϕ est la fraction volumique en nanoparticules.

L'expression de δn_{grain} peut s'écrire de façon générale comme [223, 227]

$$\delta n_{\text{grain}} = \frac{1}{2n_{\text{solv}}} (\chi_{\parallel}^e - \chi_{\perp}^e) \quad (1.61)$$

où n_{solv} est l'indice optique du solvant, et χ_{\parallel}^e (resp. χ_{\perp}^e) est la susceptibilité électrique effective de la particule dans l'axe \parallel (resp. \perp). L'expression de $(\chi_{\parallel}^e - \chi_{\perp}^e)$ dépend de

l'origine physique de l'anisotropie. Si le matériau composant les particules est isotrope, l'anisotropie de χ^e est alors uniquement due à la forme faiblement anisotrope des particules [228], et peut s'exprimer à partir des facteurs N_{\parallel} et N_{\perp} introduits dans l'expression 1.27 :

$$\begin{aligned}\chi_{\parallel}^e &= \epsilon_s \frac{\epsilon - \epsilon_s}{\epsilon_s + N_{\parallel}(\epsilon - \epsilon_s)} \\ \chi_{\perp}^e &= \epsilon_s \frac{\epsilon - \epsilon_s}{\epsilon_s + N_{\perp}(\epsilon - \epsilon_s)}\end{aligned}\quad (1.62)$$

Dans le cas d'un liquide magnétique où les NPM sont bien dispersées individuellement, la biréfringence magnéto-induite $\Delta n(H)$ varie donc avec le champ H comme :

$$\Delta n(H) = \Delta n_{\text{sat}} \mathcal{L}_2(\xi(H)) \quad (1.63)$$

$$\Delta n_{\text{sat}} = \delta n_0 \cdot \phi \quad (1.64)$$

$$\delta n_0 = \delta n_{\text{grain}} \cdot \Sigma_2(\varsigma) \quad (1.65)$$

où δn_0 est la biréfringence spécifique des nanoparticules qui tient compte de la valeur finie de leur énergie d'anisotropie ς .

Nous venons de voir le comportement sous champ d'objets ferri- ou ferromagnétiques présentant un moment magnétique permanent $\vec{\mu}_p$ et une énergie d'anisotropie E_a quelconque. En particulier, nous avons vu que l'aimantation d'une assemblée de tels moments magnétiques permanents présente sous champ des propriétés qui peuvent dans certaines conditions être bien décrite par le modèle du paramagnétisme de Langevin, en particulier si les particules sont libres de tourner. On peut donc légitimement penser qu'un objet magnétique composite, tel qu'on se propose de fabriquer dans ce travail à partir de NPM ferrimagnétiques, pourra dans le cas général présenter à la fois un moment magnétique permanent $\vec{\mu}_p$ et une susceptibilité magnétique anisotrope $\Delta\chi$. C'est ce que nous présentons ci-dessous. En raison de la complexité des calculs, nous ne détaillerons ici que le cas des « dipôles rigides » pour lesquels $\varsigma \rightarrow \infty$.

3.4 Particules magnétiques complexes sous champ statique (dans le cas $\varsigma \rightarrow \infty$)

Considérons une dispersion diluée d'objets magnétiques possédant chacun, à la fois un moment magnétique permanent $\vec{\mu}_p$ lié à l'axe d'anisotropie $\vec{\nu}$ par un couplage $\varsigma \rightarrow \infty$, et une susceptibilité anisotrope $\Delta\chi$ selon le même axe $\vec{\nu}$. Dans ce modèle, on suppose les objets totalement indépendants, en particulier on néglige l'interaction de volume exclu anisotrope d'Onsager [229] intervenant à forte concentration dans les cristaux liquides. Nous traiterons dans un premier temps le cas général où $\mu \neq 0$ et $\Delta\chi \neq 0$, puis nous verrons en détail les cas particuliers pertinents.

Cas général : $\mu \neq 0$ et $\Delta\chi \neq 0$

Les énergies magnétiques impliquées dans ce cas général sont les énergies Zeeman du dipôle permanent $\vec{\mu}_p$ et celui du dipôle induit $\vec{\mu}_{\chi}$. L'énergie magnétique totale

d'un tel objet s'écrit [227] :

$$\begin{aligned} \frac{E_{\text{mag}}(\theta)}{k_B T} &= -\frac{\mu_0 \mu_p H}{k_B T} (\vec{e} \cdot \vec{h}) - \frac{\mu_0 V_M \Delta\chi H^2}{2k_B T} (\vec{v} \cdot \vec{h})^2 \\ &= -\xi(H) \cos \theta - \frac{\zeta(H)}{2} \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (1.66)$$

$$= -\xi(H) \cos \theta - \frac{\zeta(H)}{3} P_2(\cos \theta) + \text{constante} \quad (1.67)$$

où l'on considère que $\vec{e} = \vec{v}$ dans ce cas où $\zeta \rightarrow \infty$, et donc $\theta = \alpha$ est l'angle formé entre l'axe de l'objet et le champ \vec{H} appliqué. L'indice "mag" est ici employé pour désigner cet objet aux propriétés magnétiques particulières. Le volume V_M représente le volume magnétique, par opposition au volume hydrodynamique V_H de l'objet qui sera introduit plus loin, et qui tient compte d'une éventuelle partie non-magnétique. L'expression 1.67 faisant intervenir le second polynôme de Legendre $P_2(\cos \theta)$ nous sera utile pour les calculs à suivre.

Sous l'effet du champ, la distribution d'orientation $f(\theta)$ de ces objets s'écrit :

$$f(\theta) = \frac{1}{Z_{\text{mag}}} \exp\left(-\frac{E_{\text{mag}}(\theta)}{k_B T}\right) \quad (1.68)$$

où Z_{mag} est la fonction de partition qui normalise $f(\theta)$ pour que $\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta = 1$.

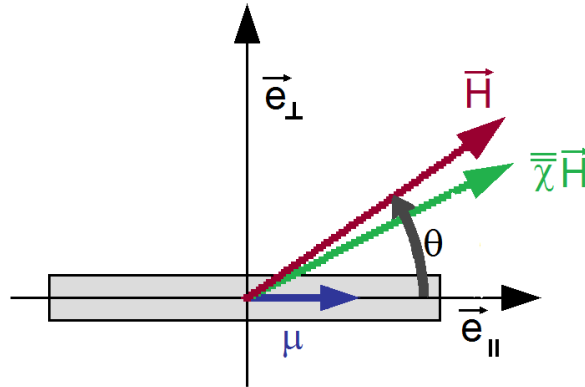


FIGURE 1.24 – Schéma d'un objet magnétique complexe, possédant un moment magnétique permanent $\vec{\mu}_p$ et une susceptibilité magnétique tensorielle $\bar{\chi}^m$.

Le calcul de la fonction de partition Z_{mag} a été développé par Lemaire *et al.* [227] et dépend du signe de $\Delta\chi^m$.

– Lorsque $\zeta(H) < 0$, c'est-à-dire $\Delta\chi^m < 0$, on a :

$$Z_{\text{mag}} = 2\pi \sqrt{\frac{\pi}{2|\zeta|}} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{\zeta - \xi}{\sqrt{2|\zeta|}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{\zeta + \xi}{\sqrt{2|\zeta|}}\right) \right] \exp\left(-\frac{\zeta}{6} - \frac{\xi^2}{2\zeta}\right) \quad (1.69)$$

– Lorsque $\zeta(H) > 0$, c'est-à-dire $\Delta\chi^m > 0$, on a :

$$Z_{\text{mag}} = 2\pi \sqrt{\frac{\pi}{2\zeta}} \left[\operatorname{erfi} \left(\frac{\zeta - \xi}{\sqrt{2\zeta}} \right) + \operatorname{erfi} \left(\frac{\zeta + \xi}{\sqrt{2\zeta}} \right) \right] \exp \left(-\frac{\zeta}{6} - \frac{\xi^2}{2\zeta} \right) \quad (1.70)$$

où l'on retrouve la fonction erreur imaginaire $\operatorname{erfi}(x) = \operatorname{erf}(ix)/i$ introduite dans l'expression 1.47.

Les deux paramètres d'ordre $S_1 = \langle \cos \theta \rangle$ et $S_2 = \langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \rangle$, respectivement dipolaire et quadrupolaire, sont obtenus à partir de Z_{mag} par :

$$S_1 = \frac{\partial \ln Z_{\text{mag}}}{\partial \xi} \quad ; \quad S_2 = \frac{\partial \ln Z_{\text{mag}}}{\partial (\zeta/3)} \quad (1.71)$$

En procédant à ces dérivées, on trouve que S_1 et S_2 s'écrivent comme :

$$S_1(H) = -\frac{\xi}{\zeta} + \frac{4\pi \sinh(\xi)}{\zeta Z_{\text{mag}}} e^{\zeta/3} \quad (1.72)$$

$$S_2(H) = -\frac{1}{2} - \frac{3}{2\zeta} - \frac{3\xi^2}{2\zeta^2} + 6\pi \frac{[\zeta \cosh(\xi) - \xi \sinh(\xi)]}{\zeta^2 Z_{\text{mag}}} e^{\zeta/3} \quad (1.73)$$

Le paramètre S_1 a un sens lorsque les objets sont polarisés magnétiquement ($\mu_p \neq 0$), et est alors proportionnel à la part M_μ d'aimantation uniquement liée à l'orientation des dipôles $\vec{\mu}_p$. Autrement il est rigoureusement nul par symétrie de retournement⁶. Le paramètre nématique quadrupolaire S_2 est quant-à-lui non-polarisé et est lié à l'orientation du directeur des objets. Comme pour le cas des ferrofluides, il intervient notamment pour quantifier la biréfringence Δn de la suspension :

$$M_\mu(H) = m_{\text{sat}} \phi_{\text{objet}} S_1(H) \quad (1.74)$$

$$\Delta n(H) = \delta n_{\text{sat}} \phi_{\text{objet}} S_2(H) \quad (1.75)$$

avec m_{sat} l'aimantation à saturation et δn_{sat} la biréfringence de la suspension, toutes deux normalisées par la fraction volumique en bâtonnets ϕ_{objet} .

Le cas particulier $\Delta\chi = 0$

Dans le cas où $\Delta\chi = 0$, le paramètre ζ est nul et l'on retrouve le modèle de Langevin décrivant l'aimantation et la biréfringence d'une suspension d'objets ferromagnétiques browniens, avec $S_1 = \mathcal{L}_1(\xi)$ et $S_2 = \mathcal{L}_2(\xi)$ puisque $\Sigma_2(\zeta) = 1$ pour une énergie d'anisotropie infinie $E_a \rightarrow \infty$. (voir équations 1.44 et 1.50 p. 34).

Le cas particulier $\vec{\mu}_p = 0$ et $\Delta\chi > 0$

En l'absence de moment magnétique permanent ($\vec{\mu}_p = 0$), seule la susceptibilité anisotrope $\Delta\chi > 0$ entraîne un ordre orientationnel. Dans le cas d'un objet

6. Une mesure possible de M_μ consiste à mesurer l'aimantation du système à champ nul ($H_{T=200 \text{ K}} = 0$) après l'avoir préalablement orienté sous champ ($H = H_{T=300 \text{ K}}$) puis figé sous champ à $T = 250 \text{ K}$ (solvant gelé).

paramagnétique prolata de susceptibilité interne isotrope χ , on a toujours une susceptibilité magnétique anisotrope positive $\Delta\chi > 0$, et donc un couplage $\zeta > 0$. Les expressions 1.72 et 1.73 se simplifient dans ce cas comme :

$$S_1(\zeta) = 0 \quad (1.76)$$

$$\begin{aligned} S_2(\zeta) &= -\frac{1}{2} - \frac{3}{2\zeta} + \sqrt{\frac{9}{2\pi\zeta}} \frac{e^{\zeta/2}}{\operatorname{erfi}(\sqrt{\zeta/2})} \\ &= \frac{3}{2\zeta} \left(\sqrt{\frac{2\zeta}{\pi}} \frac{e^{\zeta/2}}{\operatorname{erfi}(\sqrt{\zeta/2})} - 1 \right) - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.77)$$

En raison de la similitude entre les équations 1.35 et 1.66, traitant respectivement du cas ferromagnétique avec un terme d'anisotropie ζ d'une part, et du cas paramagnétique d'autre part, on voit apparaître ici la même fonction $\Sigma_2(x)$ introduite en 1.48. On remarque ainsi que $S_2(\zeta) = \Sigma_2(\zeta/2)$.

Dans ce cas, l'aimantation sous champ de la suspension est liée à la susceptibilité magnétique tensorielle $\bar{\chi}^m$ de la dispersion en présence d'un champ \vec{H} . Puisque les objets s'alignent de plus en plus à mesure que le champ devient fort, la susceptibilité magnétique χ est susceptible de changer avec l'orientation des objets. Dans la gamme linéaire où le matériau composant les objets admet effectivement une aimantation sous champ \vec{M} linéaire avec le champ imposé \vec{H} (donc $\vec{M} = \chi_{\text{int}} \vec{H}_{\text{int}}$), on aura :

$$\vec{M}_\chi(H) = \phi_{\text{objet}} [\chi_{\text{ext}}^\perp + \Delta\chi \langle \cos^2 \theta \rangle] \vec{H} \quad (1.78)$$

$$= \phi_{\text{objet}} \left[\chi_{\text{int}} - \frac{2\Delta\chi}{3} + \frac{2\Delta\chi}{3} S_2(H) \right] \vec{H} \quad (1.79)$$

Nous venons de présenter une description de l'aimantation et de l'orientation à l'équilibre d'objets browniens présentant différentes propriétés magnétiques lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique statique. Nous allons nous intéresser maintenant à la relaxation dynamique sans prendre en compte les fluctuations browniennes.

3.5 Dynamique non-linéaire d'objets magnétiques en champ magnétique variable

La dynamique d'objets magnétiques microscopiques sous champ magnétique variable $\vec{H}(t)$ présente des aspects non-linéaires qui ont été étudiés dans des configurations variées. On peut citer quelques travaux intéressants de relaxation de sondes magnétiques sous champ basculé, oscillant, tournant, ou dans d'autres configurations, permettant de décrire les propriétés magnétiques de la sonde ou du milieu sondé en régime dynamique :

- en champ statique : des particules « motorisées » sont simplement orientées par l'application d'un champ magnétique parallèle à leur direction de propagation (bactéries magnéto-tactiques propulsées par leurs flagelles [230]) ou perpendiculairement (bâtonnets de Ni-Au-Pt propulsés par la catalyse de H_2O_2 en solution par le Pt [231]);

- en champ basculant brutalement : Anguelouch *et al.* [68] ont étudié le frottement visqueux de bâtonnets ferromagnétiques de Nickel ($D = 350$ nm, $5 \mu\text{m} < L < 30 \mu\text{m}$), confinés dans un film d’huile de silicone très fin (~ 100 nm posé sur un mélange eau + glycerol) ;
- en champ oscillant sinusoïdalement : Cette géométrie a été utilisée pour sonder des phénomènes de relaxations intrinsèques (relaxation de Néel [221]) aux objets magnétiques, ou extrinsèques tels que leur couplage visqueux ou visco-élastique avec un fluide non-newtonien à l’équilibre [66], servant ainsi comme sonde microrhéologique locale. Wilhelm *et al.* [11, 65] ont utilisé des arrangements de phasogomes magnétiques micrométriques alignés sous champ comme sondes microrhéologiques paramagnétiques du milieu intra-cellulaire. L’utilisation passive puis active de cette sonde a permis d’y mettre en évidence une violation du théorème fluctuation-dissipation (TFD). Singh *et al.* [232] ont proposé une description plus précise adaptée au cas d’une sonde micro-rhéologique formée du chaînage d’un petit nombre de sphères paramagnétiques.
- en champ tournant : Helgesen *et al.* [233, 234] ont décrit en détail le comportement non-linéaire de doublets de sphères diamagnétiques immergées dans un ferrofluide paramagnétique. Ils ont mis en évidence un seuil en fréquence ω_c au-delà duquel l’objet adopte une rotation asynchrone alternant une rotation dans le sens du champ puis dans le sens opposé. Le déplacement de ce seuil a été utilisé par McNaughton *et al.* [235] sur des particules ferromagnétiques de $2 \mu\text{m}$ pour détecter l’adsorption de bactéries à la surface de la sonde. Les dynamiques de systèmes plus complexes ont été étudiées en champ tournant, tels que celle de bâtonnets aimantés transversalement, où une transition vertical-horizontal s’ajoute au seuil synchrone-asynchrone [236], celles des bactéries magnétotactiques auto-propulsées, décrivant des trajectoires synchrones ou asynchrones interrompues par des inversions de leur vitesse [237, 238], ou des bâtonnets semi-flexibles déformables [239, 240], proposant des applications comme micro-mélangeurs dans un circuit microfluidique [75, 77]. Le comportement non-linéaire de doublets de particules superparamagnétiques a été étudié par Ranzoni *et al.* [77] jusque dans le domaine radio-fréquence. Ghosh *et al.* [78] ont récemment mis au point des micro-nageurs hélicoïdaux propulsés par l’application d’un champ magnétique tournant.
- en champ en précession : Tierno *et al.* [241] ont étudié le comportement non-linéaire d’un ellipsoïde prolate et ses applications comme mélangeur ou vanne magnétique dans des circuits microfluidiques ;
- en champ alternatif (AC) : dans l’étude de fluctuations de bactéries magnétotactiques [230] ou de micro-nageurs [79, 80].
- en gradient de champ large : l’utilisation d’un gradient de champ sur une zone étendue permet de procéder à des mesures de magnétophorèse, comme sur des cellules magnétiques [74] ou des microtubules magnétiques [242], et ne sous-entend pas un couplage magnéto-orientationnel ;
- en gradient de champ localisé : un tel gradient est à l’origine des pinces magnétiques, utilisables pour manipuler des sondes micro-rhéologiques [67, 243], mais également pour imposer des rotations pilotées magnétiquement comme des sur-enroulements de chaînes polymères [244].

Pour sonder les propriétés magnétiques des objets que nous étudierons, et démontrer la faisabilité d'expériences de ce type avec ces objets, nous utiliserons des modèles de réponse dynamique dans les géométries de champ basculé et de champ tournant, pour des objets ferromagnétiques et paramagnétiques.

3.6 Relaxation d'un bâtonnet magnétique en champ basculé

Considérons le cas de la relaxation d'un objet ferromagnétique puis paramagnétique sous l'effet d'un champ magnétique basculé $\vec{H}(t)$. Dans ce qui suit, nous désignerons cet objet par le terme de « bâtonnet », bien que cela s'applique à tout objet d'anisotropie uniaxiale prolata. Ce résultat nous sera utile pour examiner les propriétés magnéto-orientationnelles des objets étudiés dans le chapitre 7.

On s'intéresse à la dynamique d'un bâtonnet magnétique soumis à un champ magnétique appliqué selon \vec{h} à $t > 0$. Elle pourra être soit mesurée sous microscope optique pour un bâtonnet individuel, soit par biréfringence magnéto-induite en faisant une mesure moyenne sur tous les objets. On considère que sur ce bâtonnet, le couple magnétique et le couple visqueux se compensent à chaque instant, et l'on néglige les termes inertiels⁷.

Lorsque le bâtonnet est subitement soumis à un champ magnétique \vec{H} , un couple magnétique $\vec{\Gamma}_{\text{mag}}$ entraîne sa rotation jusqu'à ce que le bâtonnet s'aligne dans la direction du champ :

$$\vec{\Gamma}_{\text{mag}} = \mu_0 V_M \vec{M} \times \vec{H} \quad (1.80)$$

où \vec{M} est l'aimantation sous champ du bâtonnet magnétique, et V_M son volume magnétique, qui ne tient pas compte d'une éventuelle pellicule non-magnétique autour de celui-ci (par exemple due à une couronne de polymère).

Lors de sa rotation, le bâtonnet est freiné par le couple visqueux $\vec{\Gamma}_\eta$ exercé par le fluide en fonction du vecteur vitesse angulaire $\vec{\Omega}$ du bâtonnet :

$$\vec{\Gamma}_\eta = -f_\eta \vec{\Omega} \quad (1.81)$$

Lorsque l'on néglige les termes inertiels, le couple magnétique s'équilibre avec le couple visqueux. Les équations du mouvement s'écrivent ainsi :

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = \vec{\Omega} \times \vec{n} \quad (1.82)$$

$$f_\eta \vec{\Omega} = \mu_0 \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (1.83)$$

où \vec{n} désigne le vecteur directeur du bâtonnet et $\vec{\mu}$ le moment dipolaire, permanent ou induit, porté par ce bâtonnet en présence du champ \vec{H} . Les frottements visqueux sont proportionnels au terme f_η (discuté dans l'annexe A. 1).

L'orientation du bâtonnet paramagnétique est décrite par le vecteur \vec{n} qui dans le référentiel du laboratoire ($\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$) s'écrit :

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \frac{d\vec{n}}{dt} = \frac{d\theta}{dt} \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.84)$$

7. en effet, le nombre de Reynolds est très petit devant 1 : $Re = \frac{\rho U l}{\eta} \leq 10^{-2} \ll 1$

On choisit d'appliquer un champ magnétique constant \vec{H} dans la direction \vec{e}_y :

$$\vec{H} = H_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.85)$$

On introduit alors l'angle β comme l'angle formé entre les vecteurs \vec{H} et \vec{n} (voir figure 1.25) :

$$\beta = \frac{\pi}{2} - \theta \quad (1.86)$$

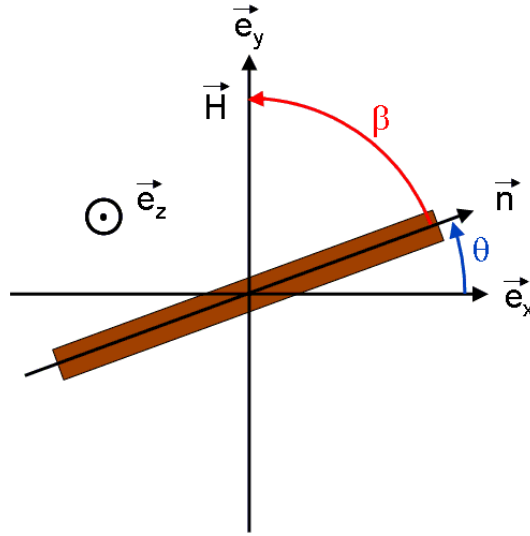


FIGURE 1.25 – Schéma de la relaxation en champ basculé, et définition des angles θ et β dans cette géométrie.

Relaxation d'un bâtonnet ferromagnétique dans un champ basculant

Le moment magnétique $\vec{\mu}_p$ porté par le bâtonnet est constant et ne dépend pas du champ H . Lorsqu'on écrit les composantes du vecteur $\vec{\mu}_p$ dans la base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, on obtient trivialement :

$$\vec{\mu}_p = \mu_p \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.87)$$

À l'aide de l'éq. 1.83, et comme $\cos \theta = \sin \beta$, on calcule le couple magnétique exercé par \vec{H} sur $\vec{\mu}_p$ en posant :

$$\mu_0 \vec{\mu}_p \times \vec{H} = \mu_0 \mu_p H_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sin \beta \end{pmatrix} \quad (1.88)$$

En utilisant l'équation 1.82 et 1.86, on obtient une équation différentielle en β :

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{1}{\tau_\mu} \sin(\beta) \quad \text{avec} \quad \tau_\mu = \frac{f_\eta}{\mu_0 \mu H_0} \quad (1.89)$$

où l'on introduit le temps propre τ_μ de rotation d'un bâtonnet ferromagnétique.

L'équation du mouvement admet alors trois solutions, soit $\beta(t) = 0$ modulo 2π (équilibre stable), soit $\beta(t) = \pi$ modulo 2π (équilibre instable), soit :

$$\beta_\mu(t) = 2 \arctan \left[\exp \left(-\frac{t - t_{\pi/2}}{\tau_\mu} \right) \right] \quad (1.90)$$

où l'indice μ sert à spécifier le cas ferromagnétique, et avec $t_{\pi/2}$ le temps pour lequel $\beta_\mu(t = t_{\pi/2}) = \pm\pi/2$.

Si l'on se ramène en $\theta_\mu(t)$, on aura :

$$\theta_\mu(t) = \frac{\pi}{2} - 2 \arctan \left[\exp \left(-\frac{t - t_0}{\tau_\mu} \right) \right] \quad (1.91)$$

Puisqu'il n'y a pas de terme d'inertie dans ce modèle, le bâtonnet est à l'équilibre des moments à chaque instant, et $\theta_\mu(t)$ décrit la progression de l'orientation d'un bâtonnet ferromagnétique quelle que soit son orientation de départ $\theta_0 \in [0; 2\pi]$ à $t = 0$. Le temps $t_{\pi/2}$ ne représente que le temps au moment duquel le bâtonnet passe par la valeur $\theta_\mu = \pi/2 \pm \pi$.

Relaxation d'un bâtonnet paramagnétique dans un champ basculant

Le moment magnétique $\vec{\mu}_\chi$ porté par le bâtonnet apparaît sous l'effet du champ et est proportionnel au tenseur de susceptibilité magnétique $\bar{\chi}$ de celui-ci :

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \mu_0 \bar{\chi} V_M \vec{H} \\ &= \chi^\parallel V_M H_0 \cos \beta \vec{e}_\parallel + \chi^\perp V_M H_0 \sin \beta \vec{e}_\perp \end{aligned} \quad (1.92)$$

où V_M est le volume magnétique de l'objet et où l'on a défini $\bar{\chi}$ dans ses axes propres comme :

$$\bar{\chi} = \begin{pmatrix} \chi^\parallel & 0 & 0 \\ 0 & \chi^\perp & 0 \\ 0 & 0 & \chi^\perp \end{pmatrix}_{(\vec{e}_\parallel, \vec{e}_\perp, \vec{e}_z)} \quad ; \quad \Delta\chi = \chi^\parallel - \chi^\perp \quad (1.93)$$

On peut séparer les composantes de $\vec{\mu}_\chi$ en deux composantes telles que $\vec{\mu}_\chi = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$, avec $\vec{\mu}_2$ étant par construction toujours colinéaire à \vec{H} :

$$\vec{\mu}_1 = \Delta\chi V_M H_0 \cos \beta \vec{e}_\parallel \quad (1.94)$$

$$\vec{\mu}_2 = \chi^\perp V_M H_0 (\cos \beta \vec{e}_\parallel + \sin \beta \vec{e}_\perp) \quad (1.95)$$

Lorsqu'on écrit les vecteurs $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ dans la base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, on obtient :

$$\vec{\mu}_1 = \Delta\chi V_M H_0 \begin{pmatrix} \cos \beta \cos \theta \\ \cos \beta \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \vec{\mu}_2 = \chi^\perp V_M H_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.96)$$

À l'aide de l'éq. 1.83, et comme $\sin \theta = \cos \beta$, on calcule le couple magnétique exercé par \vec{H} sur $\vec{\mu}_\chi$ sur chacune des composantes $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ en posant :

$$\mu_0 \vec{\mu}_1 \times \vec{H} = \frac{\mu_0 \Delta\chi V_M H_0^2}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sin 2\beta \end{pmatrix} \quad ; \quad \vec{\mu}_2 \times \vec{H} = 0 \quad (1.97)$$

En utilisant l'équation 1.82 et 1.86, on obtient une équation différentielle en β :

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{1}{2\tau_\chi} \sin(2\beta) \quad \text{avec} \quad \tau_\chi = \frac{f_\eta}{\mu_0 \Delta\chi V_M H_0^2} \quad (1.98)$$

où l'indice χ sert à spécifier le cas paramagnétique, et où l'on introduit le temps propre τ_χ de rotation d'un bâtonnet paramagnétique.

L'équation du mouvement admet ici aussi trois solutions, soit $\beta(t) = 0$ modulo π (équilibre stable), soit $\beta(t) = \pi/2$ modulo π (équilibre instable), soit :

$$\beta_\chi(t) = \arctan \left[\exp \left(-\frac{t - t_{\pi/4}}{\tau_\chi} \right) \right] \quad (1.99)$$

avec $t_{\pi/4}$ tel que $\beta_\chi(t = t_{\pi/4}) = \pm\pi/4$.

On a donc pour $\theta_\chi(t)$:

$$\theta_\chi(t) = \frac{\pi}{2} - \arctan \left[\exp \left(-\frac{t - t_0}{\tau_\chi} \right) \right] \quad (1.100)$$

Compte tenu de la symétrie par retournement, $\theta_\chi(t)$ est défini sur $[0, \pi]$ modulo π . Comme pour le modèle ferromagnétique, ce modèle est à chaque instant à l'équilibre des moments.

Remarques communes aux deux modèles

Ces deux modèles décrivent la cinétique d'orientation de bâtonnets magnétiques non-browniens avec un temps caractéristique τ_μ ou τ_χ selon la nature du matériau. On peut déjà faire les remarques suivantes :

Les deux relaxations se différencient clairement par l'amplitude des angles de rotation, seul un bâtonnet ferromagnétique pouvant effectuer des rotations de plus de 90° (figure 1.26).

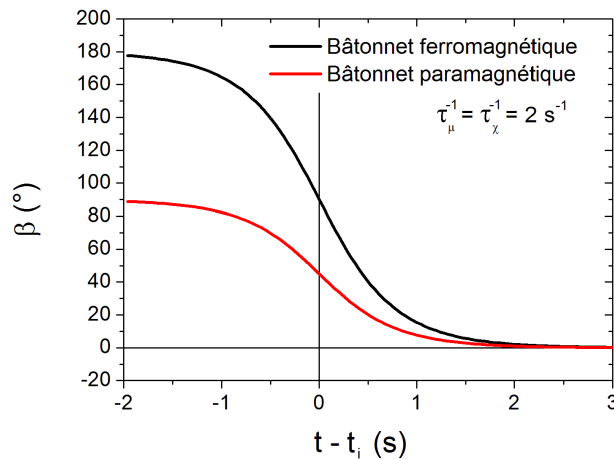


FIGURE 1.26 – Exemple de relaxation d'un bâtonnet ferromagnétique ($\tau_\mu^{-1} = 2 \text{ s}^{-1}$) et paramagnétique ($\tau_\chi^{-1} = 2 \text{ s}^{-1}$) en fonction du temps $t_i = t_{\pi/2}$ dans le cas ferromagnétique et $t_i = t_{\pi/4}$ dans le cas paramagnétique.

Selon la valeur de β_0 de β à $t = 0$, le paramètre t_i pour lequel $\beta = \pi/2$ dans le cas ferromagnétique et $\beta = \pi/4$ dans le cas paramagnétique est différent. Il diverge lorsque $\beta_0 = \pi$ dans le premier cas et pour $\beta_0 = \pi/2$ dans le second. Toutefois en pratique, un léger mouvement brownien, même très faible, contribue à déloger le bâtonnet de cet équilibre instable.

Expression explicite du temps de relaxation

Lorsque le bâtonnet est fortement allongé, on peut l'assimiler à un ellipsoïde ou à un cylindre très allongé. Les coefficients de friction f_η d'un cylindre et d'un ellipsoïde de révolution sont détaillés en annexe A. 1. On peut dans les deux cas exprimer ce coefficient à l'aide du diamètre D et de la longueur L de l'objet, et d'une fonction $h(L/D)$ lentement variable dépendant du choix du modèle (elliptique ou cylindrique). On écrit alors

$$f_\eta^i = \frac{\pi\eta L^3}{3} \cdot \frac{1}{h^i(L/D)} \quad (1.101)$$

où i représente le modèle choisi (ell pour elliptique, cyl pour cylindrique). La fonction $h^i(L/D)$ s'écrit, selon le modèle choisi, pour un rapport d'aspect $a \gg b$:

$$h^{\text{ell}}(L/D) = \ln(2L/D) - 0,5 \quad (1.102)$$

$$h^{\text{cyl}}(L/D) = \ln(L/D) - 0,662 \quad (1.103)$$

Puisque l'expression de f_η dépend des dimensions du bâtonnet, on peut exprimer $1/\tau$ en fonction de D et L :

$$\tau^{-1} = \frac{3\mu_0\mu}{\pi\eta} \cdot \frac{H}{L^3} \cdot h^i(L/D) \quad (1.104)$$

Pour le bâtonnet paramagnétique, on peut noter que l'expression précédente reste valable en remplaçant μ par $\Delta\chi V_M H$. Puisque l'expression du volume magnétique V_M dépend du modèle ($V_M^{\text{ell}} = \pi D^2 L/6$, $V_M^{\text{cyl}} = \pi D^2 L/4$), on obtient :

$$\tau_X^{-1} = \frac{3\mu_0\Delta\chi H^2}{4\eta} \cdot \frac{D^2}{L^2} \cdot g^i(L/D) \quad (1.105)$$

avec $g^i(L/D)$ une fonction lentement variable dépendant du choix du modèle (ellipsoïde ou cylindre allongé), définie comme :

$$g^{\text{ell}}(L/D) = \frac{2}{3} h^{\text{ell}}(L/D) \quad (1.106)$$

$$g^{\text{cyl}}(L/D) = h^{\text{cyl}}(L/D) \quad (1.107)$$

3.7 Relaxation d'un bâtonnet magnétique en champ tournant

On s'intéresse cette fois à la dynamique d'un bâtonnet magnétique soumis à un champ magnétique tournant. Comme précédemment, on considère que sur ce bâtonnet, seuls s'exercent le couple magnétique et le couple visqueux, et l'on néglige le terme inertiel. Nous reprenons les équations 1.82, 1.83 et 1.84 (p. 44).

On applique cette fois un champ magnétique tournant \vec{H} de pulsation $\omega = 2\pi f$:

$$\vec{H} = H_0 \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ \sin \omega t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.108)$$

L'angle β formé entre les vecteurs \vec{H} et \vec{n} s'écrit alors (voir figure 1.27) :

$$\beta = \omega t - \theta \quad (1.109)$$

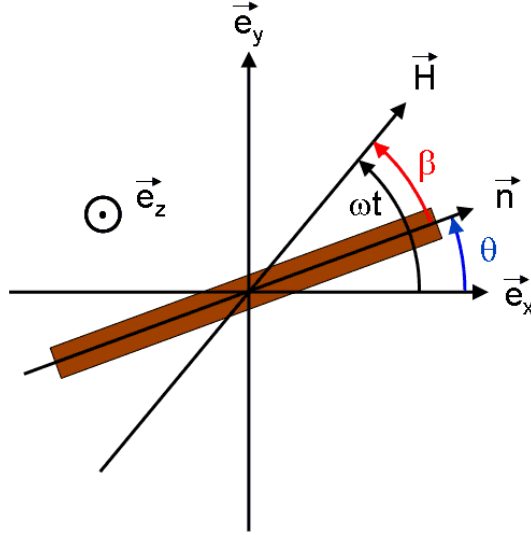


FIGURE 1.27 – Schéma de la relaxation en champ tournant, et définition des angles θ , β et ωt dans cette géométrie.

Relaxation d'un bâtonnet ferromagnétique en champ tournant

D'après l'équation 1.82, on calcule le couple magnétique exercé par \vec{H} sur le moment magnétique $\vec{\mu}$ porté par le bâtonnet ferromagnétique (cf. 1.87) :

$$\mu_0 \vec{\mu} \times \vec{H} = \mu_0 \mu H_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sin \beta \end{pmatrix} \quad (1.110)$$

En utilisant l'équation 1.83, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\mu_0 \mu H_0}{f_\eta} \sin \beta \quad (1.111)$$

Lorsqu'on se ramène à β (cf. eq. 1.109), on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\beta}{dt} = \omega - \omega_{c,\mu} \sin \beta \quad \text{avec} \quad \omega_{c,\mu} = \frac{\mu_0 \mu H_0}{f_\eta} \quad (1.112)$$

où l'on introduit la pulsation critique $\omega_{c,\mu}$.

Cette équation admet deux solutions :

1. pour $\omega < \omega_{c,\mu}$, on a une solution stationnaire en β .

On trouve que $\sin \beta = \omega/\omega_{c,\mu}$, et donc

$$\beta_\mu = \arcsin \left(\frac{\omega}{\omega_{c,\mu}} \right) \quad (1.113)$$

où l'indice μ sert à spécifier le cas ferromagnétique. L'expression de $\theta_\mu(t)$ est alors affine :

$$\theta_\mu(t) = \omega t - \arcsin \left(\frac{\omega}{\omega_{c,\mu}} \right) \quad (1.114)$$

2. pour $\omega > \omega_{c,\mu}$, on a une solution périodique pour β_μ , et pseudo-périodique (asynchrone) pour θ_μ .

$$\beta_\mu(t) = 2 \arctan \left[\frac{\omega_{c,\mu}}{\omega} + \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_{c,\mu}}{\omega} \right)^2} \tan \left(\sqrt{1 - \left(\frac{\omega_{c,\mu}}{\omega} \right)^2} \frac{\omega(t - t_0)}{2} \right) \right] \quad (1.115)$$

où l'expression de $\theta_\mu(t)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \theta_\mu(t) &= \int_{t_0}^t \omega_{c,\mu} \sin[\beta_\mu(t')] dt' \quad \text{avec} \quad \omega_{c,\mu} = \frac{\mu_0 \mu H}{f_\eta} \\ &= \omega_{c,\mu} t - \beta_\mu(t) + 2\pi k(t) \quad \text{avec} \quad k(t) \in \mathbb{N} \end{aligned} \quad (1.116)$$

où $k(t)$ est le nombre de décrochements du bâtonnet dans son régime asynchrone.

En comparant les relations 1.116 et 1.89, on retrouve la relation $\omega_{c,\mu} = \frac{1}{\tau_\mu}$.

Relaxation d'un bâtonnet paramagnétique en champ tournant

Le moment magnétique induit $\vec{\mu}$ porté par le bâtonnet paramagnétique s'écrit comme en 1.93. Lorsqu'on écrit les vecteurs $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ dans la base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ à partir de 1.94 et 1.95, on obtient :

$$\vec{\mu}_1 = \mu_0 \Delta \chi V_M H_0 \begin{pmatrix} \cos \beta \cos \theta \\ \cos \beta \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \vec{\mu}_2 = \mu_0 \chi^\perp V_M H_0 \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ \sin \omega t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.117)$$

D'après l'équation 1.82, on calcule le couple magnétique exercé par \vec{H} sur $\vec{\mu}$ sur chacune des composantes $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$:

$$\vec{\mu}_1 \times \vec{H} = \frac{\mu_0 \Delta \chi V_M H_0^2}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sin 2\beta \end{pmatrix} ; \quad \vec{\mu}_2 \times \vec{H} = 0 \quad (1.118)$$

En reprenant alors l'équation 1.83, on obtient l'équation générale en θ et ωt :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\mu_0 \Delta \chi V_M H_0^2}{2 f_\eta} \sin 2(\theta - \omega t) \quad (1.119)$$

L'équation différentielle en β s'écrit :

$$\frac{d\beta}{dt} = \omega - \frac{\mu_0 \Delta \chi V_M H_0^2}{2 f_\eta} \sin 2\beta \quad (1.120)$$

En simplifiant les notations, on a :

$$\frac{d\beta}{dt} = \omega - \omega_{c,\chi} \sin 2\beta \quad \text{avec} \quad \omega_{c,\chi} = \frac{\mu_0 \Delta \chi V_M H_0^2}{2f_\eta} \quad (1.121)$$

où l'on introduit la pulsation critique $\omega_{c,\chi}$.

Cette équation admet deux solutions :

1. pour $\omega < \omega_{c,\chi}$, on a une solution stationnaire en β . On trouve que $\sin 2\beta = \omega/\omega_{c,\chi}$ et donc

$$\beta_\chi = \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{\omega}{\omega_{c,\chi}} \right) \quad (1.122)$$

L'expression de $\theta(t)$ est alors affine :

$$\theta_\chi(t) = \omega t - \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{\omega}{\omega_{c,\chi}} \right) \quad (1.123)$$

2. pour $\omega > \omega_{c,\chi}$, on a une solution périodique pour β_χ , et pseudo-périodique (asynchrone) pour θ_χ .

$$\beta_\chi(t) = \arctan \left[\frac{\omega_{c,\chi}}{\omega} + \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_{c,\chi}}{\omega} \right)^2} \tan \left(\sqrt{1 - \left(\frac{\omega_{c,\chi}}{\omega} \right)^2} \omega(t - t_0) \right) \right] \quad (1.124)$$

et l'expression de $\theta_\chi(t)$ est alors :

$$\begin{aligned} \theta_\chi(t) &= \int_{t_0}^t \omega_{c,\chi} \sin[2\beta(t')] dt' \quad \text{avec} \quad \omega_{c,\chi} = \frac{\mu_0 V_M \Delta \chi H_0^2}{2f_\eta} \\ &= \omega_{c,\chi} t - \beta_\chi(t) + \pi k(t) \quad \text{avec} \quad k(t) \in \mathbb{N} \end{aligned} \quad (1.125)$$

où $k(t)$ est le nombre de décrochements du bâtonnet dans son régime asynchrone.

La vitesse angulaire moyenne $\bar{\Omega} = \langle \dot{\theta} \rangle$ du bâtonnet pris sur un temps long devant $1/\omega_c$ est alors exprimé comme $\bar{\Omega} = \omega - \sqrt{\omega^2 - \omega_{c,\chi}^2}$ [233]. Pour rendre plus claire la rotation asynchrone du bâtonnet, nous avons illustré sur la figure 1.28 la dynamique du bâtonnet sous l'effet du champ magnétique \vec{H} , montrant en particulier le moment où la rotation du bâtonnet décroche de celle du champ.

Nous avons maintenant introduit le plupart des notions utiles à notre travail. Nous nous intéressons dans ce qui suit aux détails de nos expériences.

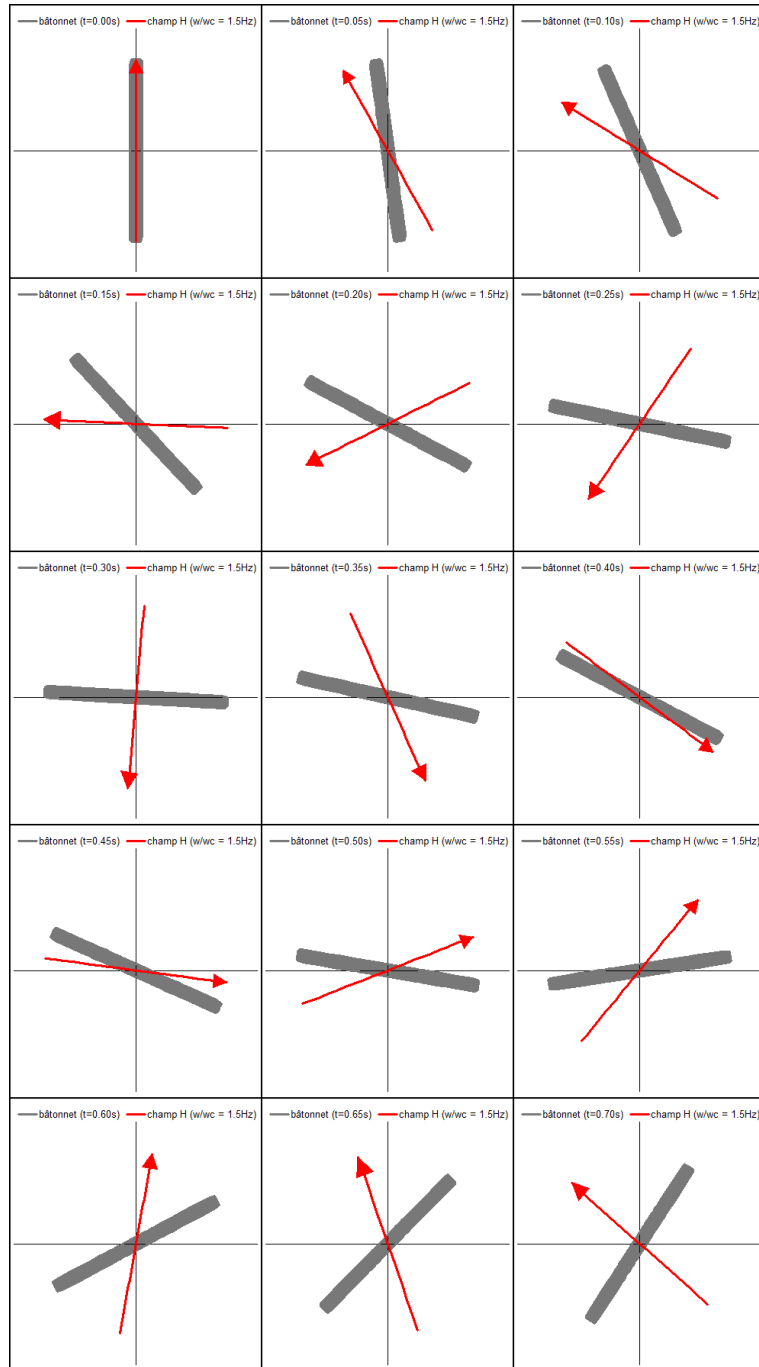


FIGURE 1.28 – Séquences de la rotation asynchrone d'un bâtonnet paramagnétique en champ tournant, pour $\omega/\omega_{c,\chi} = 1,5$ (la fréquence du champ est de 1,62 Hz). L'axe rouge symbolise la direction du champ \vec{H} . Son sens n'est en revanche pas pertinent pour un bâtonnet paramagnétique.

Deuxième partie

Synthèse des échantillons et techniques expérimentales

Chapitre 2

Nanoparticules magnétiques et polyélectrolytes

Dans ce chapitre, nous allons présenter les briques élémentaires que nous avons utilisées tout au long de cette étude, c'est-à-dire les nanoparticules magnétiques (NPM) et les copolymères. Ces briques élémentaires seront utilisées à la fois dans l'élaboration d'agrégats de nanoparticules, traitées au chapitre 4, et dans celle d'agrégats hybrides « particules-polymères » obtenus par deux voies de synthèse, la première dite « rapide » traitée dans le chapitre 5 et la seconde dite « contrôlée » développée dans le chapitre 6.

Nous commencerons par présenter les nanoparticules magnétiques puis les copolymères, en précisant leurs voies de synthèse, leurs propriétés spécifiques, intrinsèques puis en solution, et enfin la caractérisation des échantillons de ferrofluide et de copolymère qui ont été utilisés comme précurseurs dans la préparation des agrégats.

1 Les nanoparticules magnétiques

Les nanoparticules magnétiques sont des nanocristaux d'une dizaine à quelques dizaines de nanomètre de diamètre (typiquement 10 nm) possédant de fortes propriétés magnétiques. Ces particules peuvent être ferro- ou ferrimagnétiques et donc présenter des dipôles magnétiques permanents, c'est le cas pour la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), ou également présenter une susceptibilité magnétique $\bar{\chi}^m$ sous champ, généralement anisotrope, comme c'est le cas pour les particules antiferromagnétiques telle la goëthite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) [227]. Dans cette étude nous avons utilisé des nanoparticules de maghémite et de ferrite de cobalt, de diamètre allant de 7 à 16 nm¹, possédant toutes deux des moments magnétiques permanents de l'ordre de $10^4\mu_B$, où μ_B est le magnéton de Bohr.

Après avoir décrit la synthèse et la préparation de ces nanoparticules, nous exposerons quelques unes des propriétés intéressantes de ces matériaux qui nous serviront par la suite. Enfin nous présenterons les caractéristiques expérimentales des dispersions de nanoparticules magnétiques, ou ferrofluides, que nous avons utilisées pour

1. il s'agit du diamètre médian $\langle \ln d \rangle = \ln d_0$ correspondant à une distribution de taille lognormale déterminée par VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

synthétiser nos échantillons.

1.1 Synthèse des nanoparticules magnétiques en solution

La synthèse de dispersions de nanoparticules magnétiques bien caractérisées est nécessaire dans ce travail : elle passe par plusieurs étapes, d'abord la synthèse des particules, puis très souvent leur tri en taille pour réduire leur polydispersité, et enfin leur stabilisation avec différentes espèces de surface.

Coprécipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu alcalin

Les nanoparticules magnétiques de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que nous avons utilisées sont synthétisées au laboratoire PECSA suivant la méthode Massart [245] (1987) par coprécipitation d'ion Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu alcalin. Une solution de chlorure de fer II (FeCl_2) et chlorure de fer III (FeCl_3) est alcalinisée par ajout d'hydroxyde d'ammonium concentré (NH_4OH). Le précipité obtenu, composé de nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) est ensuite séparé du solvant puis acidifié avec de l'acide nitrique HNO_3 pour neutraliser l'excès de base.

Pour obtenir des nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), les nanoparticules de magnétite sont oxydées dans une solution de nitrate ferrique portée à 100°C [246].

La synthèse de nanoparticules de cobalt (CoFe_2O_4) destinées à être stabilisées en milieu neutre est obtenue par une méthode analogue à partir d'ions Co^{2+} et Fe^{3+} [247, 248].

La ferrite de cobalt ne supportant pas les pH acides, les nanoparticules de CoFe_2O_4 destinées à être stabilisées à $\text{pH} \approx 2$ sont enrichies en fer à leur surface par un procédé utilisé par Gomes et al. [131]. Leurs propriétés de surface se rapprochent alors de celles de la maghémite (en particulier pour la charge de surface des NPM).

Les nanoparticules ainsi obtenues forment une dispersion stable à pH acide ou basique grâce aux répulsions électrostatiques dues à leur groupements chargés (respectivement $-\text{OH}_2^+$ en milieu acide et $-\text{O}^-$ en milieu basique). En revanche, elles ne sont pas chargées à pH neutre (présence de groupements neutres $-\text{OH}$), ce qui entraîne la floculation des nanoparticules comme illustré sur la figure 2.1. Précisons que la zone d'instabilité colloïdale des ferrofluides natifs, c'est-à-dire non stabilisés par une espèce de surface, est approximativement placée à pH neutre, mais la frontière exacte dépend de paramètres physico-chimiques multiples. Une augmentation de la force ionique I_{ion} du ferrofluide contribue à étendre la zone d'instabilité colloïdale des ferrofluides natifs de plusieurs unités de pH.

Ces nanoparticules natives ne sont donc pas directement utilisables dans la plupart des applications en biologie, notamment dans le milieu intracellulaire, et les applications biologiques justifient d'assurer leur stabilisation à pH neutre (pH des milieux biologiques $\sim 7,35$ à $7,45$).

Polydispersité des nanoparticules et tri en taille

Les nanoparticules obtenus par la synthèse Massart donnent des tailles comprises entre 5 et 20 nm. Cette polydispersité en taille est bien décrite par une distribution lognormale (voir figure 2.2) définie pour un diamètre médian d_0 et une polydispersité

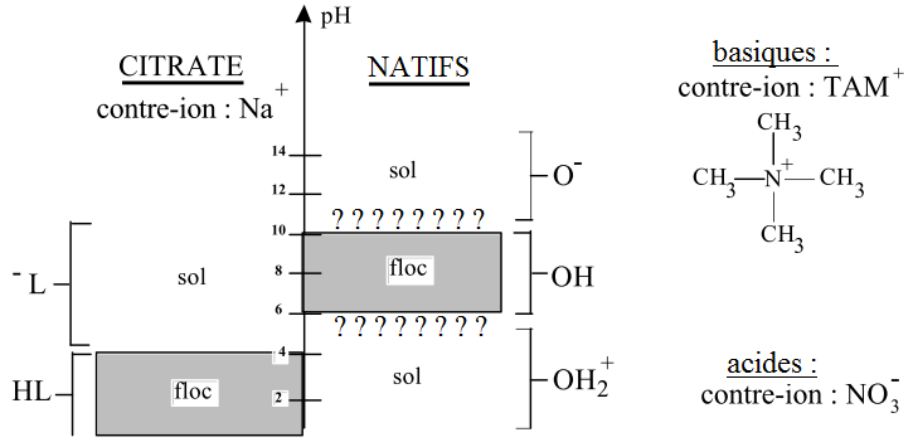


FIGURE 2.1 – Domaines de stabilité en pH pour les différents ferofluides, adaptée de [143]. Notons que la zone d’instabilité colloïdale des ferofluides natifs est imprécise et qualitativement placée à pH neutre ; elle augmente avec la force ionique I_{ion} . Les points d’interrogation « ? » indiquent une zone de transition méconnue.

σ comme :

$$P(d)dd = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\ln^2 d/d_0}{2\sigma^2}\right) dd \quad (2.1)$$

Cette distribution en taille relativement large est un problème pour les mesures expérimentales effectuées sur chaque échantillon car elle rend parfois difficile de percevoir le lien entre les mesures expérimentales et les caractéristiques des échantillons. Tout au long de ce travail, on prendra en compte cette polydispersité dans les modèles utilisés pour décrire le comportement macroscopique des échantillons, lorsque l’effet étudié dépend fortement de la taille des particules. Un des problèmes liés à la polydispersité est que chaque technique expérimentale utilisée est sensible à un moment particulier de la distribution en taille des particules, si bien que les tailles déduites par exemple par mesure d’aimantation seront différentes de celles mesurées en relaxation de biréfringence magnéto-induite.

Pour une loi lognormale, les moments d’ordre n de la distribution de taille se calculent de la façon suivante :

$$\langle d^n \rangle = d_0^n e^{\frac{n^2\sigma^2}{2}} \quad (2.2)$$

ce qui nous permet également d’écrire :

$$d_{n,m} = d_0 e^{\frac{(n+m)\sigma^2}{2}} \quad \text{en posant} \quad (d_{n,m})^{n-m} = \frac{\langle d^n \rangle}{\langle d^m \rangle} \quad (2.3)$$

Les échantillons ont juste après la synthèse une polydispersité σ d’environ 0,4 (très polydisperse) et il est nécessaire de procéder à un tri en taille pour affiner la distribution.

Le tri en taille se fait par démixtions et redispersions successives et est basé sur la transition « liquide–gaz » des dispersions colloïdales qui dépendent de la taille des nanoparticules [124, 246, 249]. Dans certaines conditions de fraction volumique

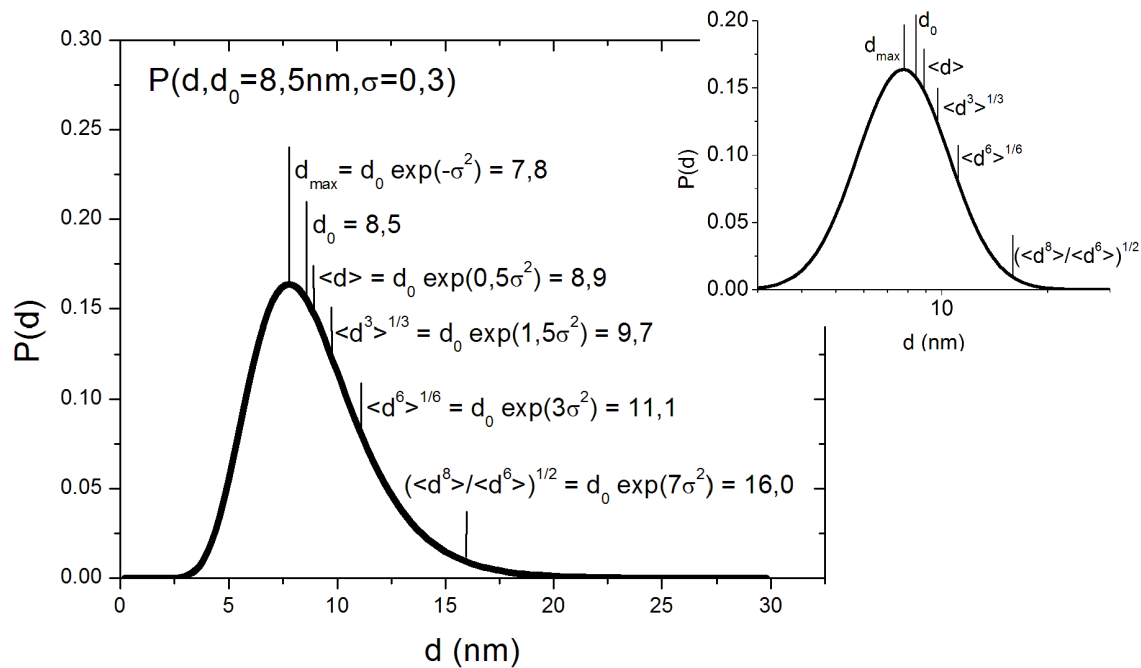


FIGURE 2.2 – Distribution $P(d)$ lognormale des diamètres des nanoparticules dans un ferrofluide ionique de maghémite (mesure par VSM : $d_0 = 8,5\text{nm}$, $\sigma = 0,3$), avec la représentation de différents moments de la distribution, d_0 étant le diamètre médian. En insert, la représentation semi-logarithmique de $P(d)$ apparaît comme gaussienne (loi normale).

ϕ et de pression osmotique Π , la dispersion colloïdale présente une séparation de phase : une phase concentrée en nanoparticules (la phase « liquide ») cohabite avec une phase diluée (la phase « gaz »). Les interactions attractives (interactions de van der Waals et dipolaire magnétique) étant plus fortes pour les grosses nanoparticules, cette transition est amorcée par ces dernières, qui se concentrent préférentiellement dans la phase démixée ou « liquide », tandis que les plus petites nanoparticules demeurent préférentiellement dans la phase diluée, ou « gaz ».

Un processus de tri en taille est alors rendu possible : on provoque la démixtion du ferrofluide par ajout de HNO_3 , puis on isole la phase démixée par sédimentation sous champ. Le ferrofluide surnageant est prélevé par aspiration avec une pompe à eau, tandis que le ferrofluide déstabilisé (le culot) est récupéré et lavé des ions en excès par des rinçages successifs dans un mélange eau + acétone. Après un premier niveau de tri on obtient deux ferrofluides (le surnageant et le culot) de tailles respectivement plus petites et plus grandes, tout deux un peu plus monodisperses.

En pratique le tri en taille peut être reproduit plusieurs fois, mais à chaque fois la quantité de ferrofluide trié récolté est de plus en plus faible. Le tri en taille est par ailleurs optimal lorsque les paramètres physico-chimiques appliqués au ferrofluide n'induisent la démixtion que parmi les plus grandes particules, tandis que les petites sont encore avant la transition. Il faut donc procéder graduellement par ajout progressif de HNO_3 couplées à des mesure de taille par VSM, ce qui peut s'avérer

fastidieux. Un tri à deux niveaux permet de réduire la polydispersité σ à 0,2 voire 0,15 pour les petites particules ($d_0 < 7\text{nm}$) tandis que descendre en dessous de $\sigma = 0,25$ est relativement difficile pour des particules plus grosses.

1.2 La stabilisation des nanoparticules à pH neutre

La stabilisation colloïdale des nanoparticules magnétiques peut être obtenue par greffage en surface d'espèces chargées à pH neutre (répulsion électrostatique), ou de petits polymères en brosse (répulsion stérique) assurant la répulsion des nanoparticules. Ces deux types de répulsions sont ainsi communément désignées, bien que la répulsion soit dans les deux cas d'origine entropique, à cause du confinement spatial des contre-ions dans le premier cas et de la limitation des configurations des brosses de polymère dans le second [133].

Ces espèces chimiques greffées en surface peuvent néanmoins compliquer la distributions des charges en surface, ou être spécifiques à la nature chimique de la molécule utilisée [250].

Dans notre étude nous avons utilisé d'une part des nanoparticules natives dans l'étude des agrégats de nanoparticules acides (sans polymère) et d'autre part des nanoparticules stabilisées à pH neutre pour la fabrications des agglomérats hybrides avec des copolymères. Pour la stabilisation des nanoparticules à pH neutre, nous avons exploré deux voies : la stabilisation par adsorption d'ions citrate (Cit), largement utilisée dans les synthèses du laboratoire, et celle par adsorption de petits polymères chargés d'acide polyacrylique (PAA), qui permet une bonne stabilisation colloïdale même à force ionique élevée. Dans ce dernier cas, la répulsion entre nanoparticules ainsi recouvertes est qualifiée d'électrostérique, bien que ce soit également le cas dans une moindre mesure pour le ferrofluide citraté [123].

La stabilisation des nanoparticules par les ions citrate

La citratation du ferrofluide se fait en plusieurs étapes [123] : dans un premier temps, on ajoute au ferrofluide acide de fraction volumique $\phi \sim 1,5\%$ du citrate de trisodium tel que $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{libre}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution est ensuite chauffée à 90° pendant 15 min tout en étant mélangée avec une palette tournante. Les particules sont ensuite précipitées avec de l'acétone puis dispersées dans l'eau. Cette opération est reproduite trois fois pour réduire la concentration de citrate en solution. Les molécules de citrate adsorbées sur les nanoparticules assurent une densité de charge surfacique négative saturant aux alentours de $2 e^-/\text{nm}^2$ pour $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{libre}} \geq 4 \text{ mM}$ [123] et permettent la stabilisation des nanoparticules dans l'eau à un $\text{pH} \geq 4$, limitée par les constantes acido-basiques de l'acide citrique à pH faible ($\text{pK}_{a1} = 3,13$; $\text{pK}_{a2} = 4,76$).

La concentration finale de citrate libre dans le ferrofluide est mesurée par une mesure de conductance sur une sonde étalonnée que l'on compare à un abaque. Dans le cas particulier des ferrofluides citratés utilisés, la force ionique du ferrofluide a été ainsi ajustée à $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{libre}} \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Il est à noter que le citrate de trisodium, bien qu'étant un électrolyte 3:1, se comporte d'après Dubois et Cousin [123, 128] comme un électrolyte 1:1 au regard de ses propriétés stabilisatrices des particules colloïdales, du fait de la taille non-

négligeable de l'ion citrate. Parmi les possibles explications, on cite l'approximation d'ion ponctuelle du modèle DLVO qui est abusive dans le cas du citrate, et un probable effet stérique de cet ion est également suspecté. En raison du comportement apparent d'électrolyte 1:1 du Na_3Cit dans certaines conditions, la détermination du potentiel Zêta à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique μ_e pose le problème du choix du modèle. Cette mesure du potentiel Zêta est un indicateur de la stabilité colloïdale, et permet d'évaluer la charge effective des nanoparticules, notée Z_{eff} . Elle est à différencier de la charge structurale Z_{str} réellement portée par les NPM.

La stabilité colloïdale est considérée comme très bonne à partir de ± 40 mV. On confirme le caractère fortement chargé et stable des nanoparticules magnétiques citratées par une mesure de leur potentiel Zêta. La mobilité électrophorétique mesurée sur les nanoparticules de maghémite DE1-C2 est de $\mu_e = -2,45 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$, ce qui correspond à un potentiel Zêta de $\zeta = -43 \pm 1$ mV (respectivement $\zeta = -39,5 \pm 1$ mV) à 25°C en considérant le Na_3Cit comme un électrolyte 1:1 (resp. 3:1), avec une longueur de Debye-Hückel associée de $\kappa^{-1} = 3,2$ nm (resp. $\kappa^{-1} = 1,3$ nm). Enfin, la conductivité du ferrofluide dilué (ϕ 1%) est de $\sigma \approx 2,50$ mS/cm pour une concentration $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 9 \cdot 10^{-3}$ M.

Stabilisation des nanoparticules par le PAA

La stabilisation colloïdale de nanoparticules d'oxydes avec des petits polymères de PAA a été appliquée il y a quelques années par Desset et al. [251] sur des grains d'alumine. Depuis, la stabilisation colloïdale avec le PAA a été réalisée sur des oxydes de cérium et de titane [186, 187]. De plus, des récents travaux ont montré que le PAA convenait particulièrement bien pour assurer une stabilité colloïdale des nanoparticules dans les milieux biologiques [252].

Dans notre cas, le coating PAA des nanoparticules magnétiques est obtenu par précipitation-redispersion, décrit par Sehgal et al. [187] : en milieu acide ($\text{pH} \sim 1,5$), les nanoparticules magnétiques chargées positivement par des groupements $-\text{OH}_2^+$ et le PAA_{2k} (Sigma Aldrich), pourtant non-chargé à ce pH, sont mélangés et précipitent. La nature de l'interaction (liaison hydrogène ou électrostatique) n'est pas bien connue, mais s'accompagne d'une baisse du pH, signifiant qu'un relargage d'ions H^+ a lieu. La redispersion est obtenue en remontant le pH à 8 par ajout de soude (NaOH). Le PAA est alors à l'état de polyélectrolyte chargé de polyacrylate de sodium entièrement ionisé et partiellement adsorbé sur les nanoparticules. Les nanoparticules ainsi traitées restent stables en solution pour un $\text{pH} \geq 6$ et une force ionique de $I_{\text{ion}} \sim 1$ M.

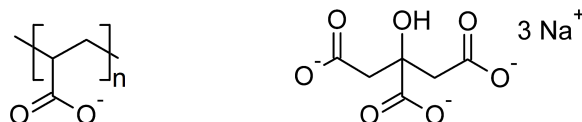


FIGURE 2.3 – Formule développée de l'acide polyacrylique (PAA) à gauche et du citrate de trisodium (Na_3Cit) à droite.

1.3 Propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite

Les propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrites permettent de doter le milieu dans lequel elles sont dispersées de fortes propriétés magnétiques sollicitées par l'application d'un champ magnétique externe. La plupart des ferrites n'ont pas d'aimantation spontanée, et certaines présentent des couplages ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques. Dans cette partie nous allons présenter les propriétés magnétiques des nanoparticules ferrimagnétiques de maghémite et de ferrite de cobalt, en introduisant les différents concepts nécessaires comme l'énergie d'anisotropie magnétocristalline ou l'énergie d'anisotropie de forme. Enfin nous ferons le lien entre le couplage magnétique et les propriétés de biréfringence optique des dispersions colloïdales en présence d'un champ magnétique.

Les mono-domaines magnétiques

La maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) sont des cristaux dont la structure est de type spinelle inverse. Les atomes de fer et de cobalt y occupent des sites tétraédriques et octaédriques en nombre inégal, dont les spins s'opposent sous l'effet de l'interaction d'échange. Dans le cas de la ferrite de cobalt, la formule développée s'écrit $\text{Fe}^{tetra}(\text{CoFe})^{octa}\text{O}_4$. Dans le cas particulier de la maghémite, certains sites octaédriques sont laissés vacants, c'est pourquoi la formule $\text{Fe}^{tetra}(\text{Fe}_{2/3}\square_{1/3}\text{Fe})^{octa}\text{O}_4$ se simplifie par $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, où γ désigne la forme cristalline de la maghémite.

Il en résulte deux sous-réseaux antiparallèles de spins et d'intensités inégales qui forment un matériau ferrimagnétique d'aimantation non-nulle [253]. Par renormalisation à l'échelle d'une maille élémentaire du cristal, on l'associe ici à un matériau ferromagnétique au sens où le spin porté par chaque maille se couple parallèlement aux spins voisins, définissant de proche en proche des domaines magnétiques d'aimantation définie.

Dans un matériau ferromagnétique, l'interaction d'échange favorise l'alignement des dipôles magnétiques à courte distance, cependant à plus grande échelle les interactions dipolaires se font ressentir en tendant à retourner l'aimantation. Lorsque le couplage dipolaire devient trop important, le matériau ferromagnétique se divise en domaines magnétiques d'orientations distinctes, de manière à refermer les lignes de champ magnétiques et réduire l'énergie dipolaire du système. Néanmoins, l'apparition de domaines nécessite la création de parois où l'interaction d'échange n'est pas satisfaite, et le coût énergétique de ces parois limite la création de domaines magnétiques trop petits.

Les ferrites macroscopiques sont donc composées de multidomaines ferromagnétiques généralement de tailles et d'orientations variées, et présentent une aimantation macroscopique résiduelle bien en deçà de l'aimantation de chacun de ces domaines. L'élaboration d'aimants performants passe donc par la favorisation de certains domaines au détriments d'autres pour tendre vers l'aimantation macroscopique de celle d'un monodomaine parfait [254].

Les nanoparticules magnétiques de tailles suffisamment petites forment naturellement des monodomaines magnétiques et présentent de fait une aimantation M_{NP} s'approchant de l'aimantation maximale M_s possible pour ce matériau. Pour les nanoparticules d'une dizaine de nanomètres, l'écart à la valeur maximale théorique est

dû à la présence d'une couche non-magnétique en surface liée au désordre des spins de surface de la particule [255].

L'axe de facile aimantation

L'aimantation d'une nanoparticules peut être modélisée par un dipôle magnétique permanent $\vec{\mu}$ qui est portée par la particule. L'orientation de ce moment dipolaire peut être plus ou moins liée à celle de la particule, notamment si la particule présente une géométrie sensiblement anisotrope. Le moment est alors élastiquement lié à la direction dite de *facile aimantation*, que l'on représente par le vecteur $\vec{\nu}$, et qui est également à l'origine d'une anisotropie optique de la particule. On appelle l'énergie de couplage de ce moment $\vec{\mu}$ à la direction de facile aimantation $\vec{\nu}$ l'énergie d'anisotropie de forme, et on l'écrit comme :

$$E_a^{\text{forme}}(\beta) = E_a^{\text{forme}} \cdot \cos^2 \beta \quad (2.4)$$

où β est l'angle formée par les deux vecteurs $\vec{\mu}$ et $\vec{\nu}$ (cf. figure 1.20 p. 33). L'énergie E_a^{forme} permet de décrire avec un modèle simple l'influence de la forme d'un grain sur le couplage élastique des vecteurs $\vec{\mu}$ et $\vec{\nu}$. Cependant nous verrons plus loin qu'elle peut comporter plusieurs termes, un terme de surface $E_{a,S}$ et un terme de volume $E_{a,V}$.

En effet, les particules de maghémite ont une énergie d'anisotropie liée à leur forme légèrement ellipsoïdale ($\langle b/a \rangle \sim 0,8$), et proportionnelle à leur surface :

$$E_{a,S} = K_S S \quad (2.5)$$

où $E_{a,S}$ est une énergie d'anisotropie de surface, K_S une constante d'anisotropie de surface du grain et S est la surface moyenne d'un grain si on le suppose en première approximation sphérique ($S = 4\pi d^2$). Des mesures de biréfringence magnéto-optique [221, 223] et de résonance ferromagnétique (FMR) [256, 257] ont indépendamment permis d'estimer cette constante pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivement à $K_S = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$ à 300 K (par biréfringence) et à $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$ à 3,5 K et $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$ à 200 K (par FMR) (soit pour une nanoparticule de taille $d = 10 \text{ nm}$, $E_{a,S} \approx 1,9 \pm 0,2 k_B T$).

L'anisotropie magnétocristalline

Dans les matériaux magnétiques cristallins, il arrive que l'orientation du moment $\vec{\mu}$ se couple à certaines orientations $\vec{\nu}_i$ de la maille cristalline, via une énergie d'anisotropie magnéto-cristalline E_{mc} par unité de volume. Dans ce cas la rotation du moment $\vec{\mu}$ peut être plus ou moins verrouillée dans ces directions, comme c'est le cas pour la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4).

Dans le cas général, l'expression de l'énergie libre par unité de volume s'écrit à l'aide d'un développement en $(\vec{\mu} \cdot \vec{\nu}_i)^2$ où les vecteurs $\vec{\nu}_i$ sont les axes propres du cristal. Pour la ferrite de cobalt, on peut retenir le premier terme de ce développement, ce qui nous donne :

$$E_{\text{mc}} \simeq E_{a,V} \sin^2 \beta \quad (2.6)$$

où $E_{a,V}$ est une énergie d'anisotropie magnétocristalline de volume. Cette dernière s'écrit donc :

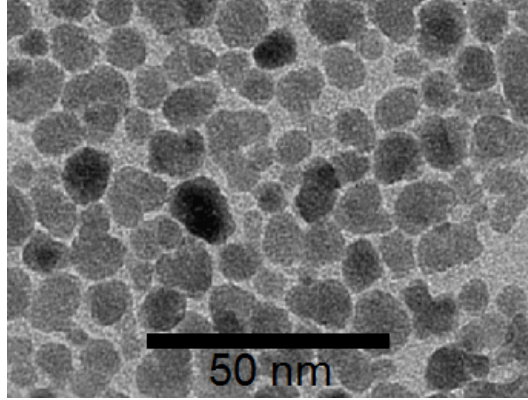


FIGURE 2.4 – Image obtenue en TEM de nanoparticules de maghémite citratés (FFDE1, VSM : $d_0 = 8,5\text{nm}$, $\sigma = 0,3$). Les particules apparaissent comme des petits cailloux (« rock-like particles ») de rapport d'aspect moyen $\langle b/a \rangle \sim 0,8$, ce qui est à l'origine d'un axe moyen de facile aimantation.

$$E_{a,V} = K_V V \quad (2.7)$$

où K_V est une constante d'anisotropie de volume. Pour la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) on a $K_V = 5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ d'après [221], soit pour une nanoparticule de taille $d = 10 \text{ nm}$, on a $E_{a,V} \approx 60 k_B T$.

Pour la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), on trouve expérimentalement par des expériences de résonance ferromagnétique une énergie d'anisotropie E_a proportionnelle à d^2 d'origine surfacique [256].

Fluctuation et rigidité du dipôle

Les effets combinés de l'anisotropie magnéto-cristalline, de forme et de surface comparées à l'énergie thermique $k_B T$ entraînent tantôt une fluctuation ou au contraire un verrouillage de la direction des moments magnétiques $\vec{\mu}$ des nanoparticules. L'ensemble de ces effets sont contenus dans un terme général appelé énergie d'anisotropie E_a des grains, que l'on écrit phénoménologiquement comme étant la somme d'effets de surface et de volume que l'on peut écrire en première approximation comme : $E_a = K_S S + K_V V$. On distingue deux régimes selon la valeur de $E_a/k_B T$:

- Lorsque $E_a/k_B T \ll 1$, les fluctuations du moment magnétique sont dominantes, on parle de superparamagnétisme.
- Dans le cas contraire on a $E_a/k_B T \gtrsim 1$, le moment $\vec{\mu}$ est mécaniquement relié au grain de la nanoparticule, et pour des dispersions en phase liquide, où le grain est libre de tourner, on parle de paramagnétisme géant.

Le superparamagnétisme

Le superparamagnétisme est le cas où le dipôle magnétique fluctue librement dans le grain : $E_a \ll k_B T$. La rotation du moment magnétique $\vec{\mu}$ est complètement découplée de la rotation des nanoparticules, c'est la relaxation de Néel [258].

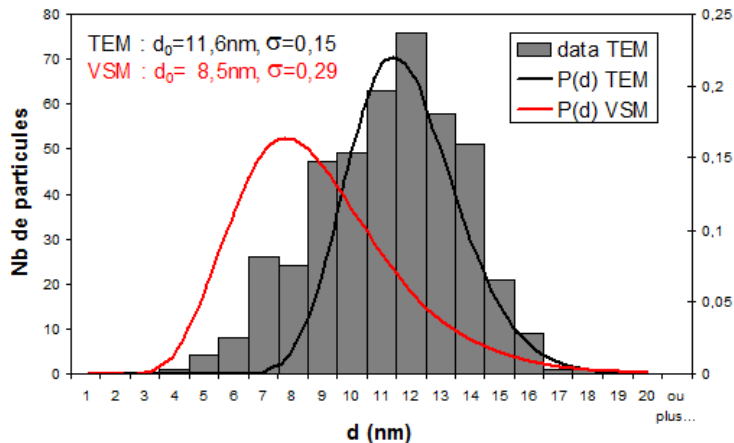


FIGURE 2.5 – Distributions de taille de nanoparticules de maghémite d’un même échantillon de ferrofluide, à partir de deux mesures différentes : par mesure des tailles à partir des images de TEM (histogramme dressé à partir de 439 particules, ajustement en noir) et à partir de la mesure d’aimantation (en rouge). La tendance des grosses tailles en TEM est systématique mais n’est pas très fiable. On explique entre autres ce désaccord par une statistique biaisée lors du comptage pour la TEM, et par l’existence d’une couche de surface non-magnétique pour la VSM, car le modèle des particules sphériques présupposé en VSM est également une source d’erreur.

L’application d’un champ magnétique ne permet pas d’orienter physiquement les grains.

Le paramagnétisme géant

Le paramagnétisme géant concerne les nanoparticules dont l’orientation des moments entraîne l’orientation des particules ($E_a/k_B T \gtrsim 1$), celles-ci étant en suspension dans un liquide. Un champ magnétique \vec{H} même faible suffit à entraîner une orientation partielle des grains magnétiques et entraîne une aimantation $\vec{M} = \chi \vec{H}$ significative avec un χ pouvant atteindre quelques unités. Ce paramagnétisme est extrinsèque, car il est dû aux propriétés physiques du milieu externe (liquide dans un ferrofluide) dans lequel sont conditionnées les particules ferri- ou ferromagnétiques. Selon la valeur de $E_a/k_B T$, on distingue deux régimes différents :

- lorsque $E_a/k_B T \gg 1$, c’est le régime de *dipôle dur*. Le moment $\vec{\mu}$ est verrouillé au grain qui le porte. C’est le cas des grains de CoFe_2O_4 pour lesquels $E_a/k_B T \geq 10$, pour des nanoparticules d’au moins 3 nm de diamètre.
- lorsque $E_a/k_B T \approx 1$, c’est le régime de *dipôle mou*. Les fluctuations sont importantes et l’orientation même sous un champ infini n’est pas totale. C’est le cas des nanoparticules de maghémite, dont l’énergie d’anisotropie E_a est essentiellement due à un terme de surface, autrement dit $E_a/k_B T = d^2/d_a^2$, avec $d_a = 6,8$ nm [223]. Les particules de tailles supérieures à d_a auront donc un bien meilleur couplage entre leur aimantation et leur orientation sous champ.

Le couplage d'interaction magnétique dipolaire

Le couplage magnétique dipolaire entre nanoparticules est l'analogie magnéto-statique de l'interaction de Keesom². Il est quantifié par le paramètre $\bar{\gamma}$ dans une solution de fraction volumique ϕ . Le paramètre $\bar{\gamma}/\phi$, déjà introduit dans le chapitre 1 p. 6 à la relation 1.15, ne dépend pas de ϕ et est donc spécifique aux nanoparticules concernées. Une grande valeur de $\bar{\gamma}/\phi$ entraîne d'importants couplages magnétiques aux concentrations élevées. Pour les valeurs plus faibles ($\bar{\gamma}/\phi \leq 20$), les dipôles magnétiques n'interagissent que faiblement.

1.4 Propriétés magnéto-optiques

L'origine de la biréfringence des ferrofluides est complexe et peut provenir de façon générale de la forme anisotrope des nanoparticules magnétiques qui les constituent, mais également des interactions magnétiques anisotropes entre nanoparticules magnétiques lorsque sous l'effet d'un champ \vec{H} leur moments $\vec{\mu}$ sont orientés.

Dans le cas de ferrofluides bien stabilisés et pas trop concentrés ($\phi \leq 10\%$), on peut considérer que la biréfringence est essentiellement liée à la forme anisotrope des nanoparticules magnétiques qui les constituent [228, 259].

L'anisotropie de forme des particules, même pour des formes irrégulières, est responsable de l'existence d'un axe de facile aimantation, mais elle est également à l'origine d'une anisotropie optique des particules dans la même direction. En solution, l'application d'un champ magnétique \vec{H} sur ces particules entraîne un alignement moyen de leurs axes de facile aimantation $\vec{\nu}$, et donc de leur axe optique associé à $\vec{\nu}$. La dispersion aura un indice optique n_{\parallel} dans la direction du champ \vec{H} et un indice n_{\perp} dans les directions perpendiculaires. Notons que les nanoparticules magnétiques ont des formes irrégulières et sont donc des objets optiquement biaxes, mais en solution la dégénérescence des directions perpendiculaires à \vec{H} entraîne une biréfringence uniaxe du ferrofluide sous champ.

La biréfringence est directement liée à la réponse diélectrique du matériau lors du passage de l'onde électromagnétique et à la géométrie des particules : le champ électrique externe \vec{E}^{ext} entraîne une polarisation $\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E}^{\text{int}}$ dans la particule, où ϵ_r est la susceptibilité diélectrique interne de la particule. Cette accumulation de charge entraîne à son tour l'apparition d'un champ électrique $\vec{E}_d = -\bar{N}\vec{P}$, qui a pour effet d'atténuer le champ $\vec{E}^{\text{int}} = \vec{E}^{\text{ext}} + \vec{E}_d$ à l'intérieur de la particule. Si la particule est anisotrope, le facteur dépolarisant \bar{N} , introduit p. 31, est anisotrope, et le champ \vec{E}_d est lui aussi anisotrope. La susceptibilité diélectrique extrinsèque $\bar{\epsilon}_r$ définie comme $\vec{P} = \epsilon_0(\bar{\epsilon}_r^{\text{ext}} - 1)\vec{E}^{\text{ext}}$ de la particule est alors tensorielle et anisotrope. Une orientation des particules entraîne donc une différence de susceptibilité diélectrique entre les composantes parallèles et perpendiculaires à l'axe allongé des particules, et une biréfringence Δn apparaît dans le milieu porteur.

En pratique, l'application d'un champ magnétique dans une direction particulière entraînera l'alignement des axes d'anisotropie des particules et le milieu devient alors optiquement anisotrope.

2. c'est-à-dire l'interaction de van der Waals apparaissant entre deux molécules portant chacune un dipôle électrique permanent

Cette anisotropie des nanoparticules peut être observée par la modification des propriétés optiques du milieu (biréfringence) qui est détaillée au chapitre 3 dans la partie 3.3. On verra ensuite que cette propriété de biréfringence magnéto-induite est renforcée lorsque l'on agrège les nanoparticules dans des structures anisotropes.

1.5 Nanoparticules de ferrite utilisées

Pour synthétiser nos échantillons, nous avons utilisés différents types de nanoparticules, notamment par la taille, la composition et leur propriétés de surface. Les nanoparticules de maghémite, et celles de ferrite de cobalt en milieu acide, ont été synthétisées par Delphine Talbot, celles de ferrite de cobalt en milieu neutre ont été synthétisées par Sophie Neveu, dans notre laboratoire.

Après dilution, le ferrofluide est filtré à travers une membrane poreuse ($0,22 \mu\text{m}$) pour éliminer les éventuelles poussières, pour l'analyse en diffusion dynamique de la lumière.

Les propriétés physico-chimiques des nanoparticules sont exposées dans les deux tableaux 2.1 et 2.2 : les caractéristiques des nanoparticules utilisées seules dans la synthèse des agrégats acides sans polymère sont présentées dans le tableau 2.1 et celles utilisées avec les copolymères dans les objets hybrides sont illustrées dans le tableau 2.2.

Chacune des techniques expérimentales utilisées ici sera détaillée dans le chapitre 3. En particulier, la détermination de la distribution en taille est effectuée par VSM (p. 94) selon une distribution lognormale (d_0, σ). Le diamètre d_w^{VSM} est estimé comme le moment $d_0 e^{4,5\sigma^2}$ à partir de la distribution de taille mesurée en VSM. Les mesures de susceptibilité magnétique χ à champ faible permettent d'évaluer le paramètre $\bar{\gamma}/\phi$ relié à l'interaction magnétique entre deux nanoparticules. Comme ce terme est proportionnel à d^6 , il permet une estimation du diamètre que l'on note d_χ .

La mesure de la fraction volumique ϕ en nanoparticules est faite par titration chimique par dosage du fer au dichromate [260, 261] pour les ferrofluides de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et par une double titration du fer et du cobalt pour les ferrofluides à base de CoFe_2O_4 .

pour les agrégats acides (NPM seules)							
Nom	composition	M_{NP}	d_0	σ	d_w^{VSM}	$\bar{\gamma}/\phi$	$d_\chi (\bar{\gamma}/\phi)$
D48-S1 (P)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	295	7,6	0,23	9,6	12	9,5
D72-S2 (M)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	280	8,5	0,27	11,8	23	12,2
D61-C1C (G)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	315	10,5	0,3	15,7	54	15,0
CoD35-S1S (P)	CoFe_2O_4	290	6,2	0,4	12,7	25	12,3
CoD35-C1 (G)	CoFe_2O_4	300	8,8	0,37	16,3	52	15,4

TABLE 2.1 – Caractéristique des nanoparticules magnétiques utilisées pour la synthèse des agrégats acides (les diamètres sont exprimés en nm, les aimantations M_{NP} en kA/m).

pour les agrégats hybrides (NP + copolymère)								
Nom	composition	pH	M_{NP}	d_0	σ	d_H	PdI	$\bar{\gamma}/\phi$
DE1-C2 _{Cit}	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@Cit}$	7,8	315	8,4	0,29	22,9	0,145	26,0
D63	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ native	1,92	—	7,1	0,26	14,7	0,12	11,5
D63 _{PAA}	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PAA}_{2k}$	9–10	—	7,1	0,26	18,6	0,22	11,5
JF1-S1S2S	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ native	2,2	280	6,7	0,21			6,8
JF1-S1S2S _{PAA}	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PAA}_{2k}$	9–10	280	6,7	0,21			6,8
S244 _{Cit}	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@Cit}$	~ 8	232	9,6	0,26	25,9	0,22	16
S244 _{PAA}	$\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@PAA}_{2k}$	9–10	232	9,6	0,26			16

TABLE 2.2 – Caractéristique des nanoparticules magnétiques utilisées pour la synthèse des nano-objets magnétiques (les diamètres sont exprimés en nm, les M_{NP} en kA/m). Pour les échantillons stabilisés au citrate, on a toujours $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{libre}} = 8 \pm 1$ mM.

2 Les polymères et les polyélectrolytes

Les polymères sont ici utilisés comme ciment pour entraîner l’agrégation des nanoparticules magnétiques chargées. Après avoir rappelé les généralités concernant les copolymères, nous présenterons rapidement la structure des chaînes de polymères en solution, notamment à l’état de pelote et de brosse de polymère dans une couronne sphérique. Nous détaillerons ensuite les caractéristiques physico-chimiques des copolymères diblocs que nous avons utilisés dans la suite de ce travail pour former les agrégats hybrides de nanoparticules magnétiques et de polymère.

2.1 Présentation des copolymères

Les polymères sont des macromolécules constituées de l’enchaînement répété d’un motif, le monomère, qui sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Ils peuvent être organiques ou inorganiques, naturels ou synthétiques, chargés ou neutres. Lorsque le polymère est formé de monomères chargés électriquement, on parle alors de polyélectrolyte. Les propriétés physico-chimiques des polymères dépendent à la fois de la spécificité des monomères constitutifs et de leur arrangement dans la macromolécule. Ces arrangements peuvent être sous forme de chaîne linéaire unique ou présenter des ramifications pouvant conduire jusqu’à une structure en étoile. Lorsque le polymère est constitué de la répétition d’un seul motif on parle d’homopolymère, tandis que la répétition de deux ou plusieurs motifs de formule chimique différente forment un copolymère. Lorsqu’un copolymère est formé de deux ou trois motifs différents on parle respectivement de bipolymère ou de terpolymère. Néanmoins, les bipolymères sont usuellement appelés copolymères en l’absence de spécification particulière [262].

Les copolymères incorporant deux motifs A et B peuvent présenter différents types d’architecture, classés par le nombre d’alternance A–B le long de la chaîne :

- lorsque le nombre d’alternance est maximal, on parle de copolymère alterné ;
- Pour un nombre d’alternance plus faible, des séquences de motifs A ou B se forment et l’on parle de copolymère statistique ;
- lorsque les alternances devient rares, de longues séquences de motifs A ou de

motifs B, appelées *blocs* sont présentes, on parle alors de copolymères à blocs ou de copolymère multibloc.

- lorsqu’il n’existe plus qu’une alternance, on parle d’un copolymère dibloc, souvent désigné par la nomenclature $(A)_n-b-(B)_m$, où b signifie *bloc* et n et m sont les indices de polymérisation³ des blocs respectifs.

Les propriétés du polymère sont très différentes selon qu’il est utilisé pur à l’état de fondu en l’absence de solvant, ou en solution dans un bon ou un mauvais solvant, dans lequel il peut se trouver à l’état dilué ou semi-dilué.

2.2 Structure des polymères en solution diluée

La conformation d’une chaîne de polymère en solution a été largement étudié pendant la seconde moitié du XX^e siècle, notamment grâce aux travaux de P.J. Flory et M.L. Huggins [263], puis de P.G. de Gennes [264]. Il ne s’agit pas ici de reprendre toute la théorie des polymères en solution diluée et semi-diluée, mais uniquement de préciser quelques résultats que nous utiliserons par la suite.

Tout d’abord, un polymère linéaire constitué d’une chaîne de N_0 monomères de longueur b_0 chacun possède une rigidité à courte distance qui dépend de la nature chimique des monomères, et quantifiée par le rapport caractéristique⁴ C_∞ propre à chaque polymère. On peut donc définir pour tout polymère la longueur d’un segment statistique $b = C_\infty b_0$ (longueur de Kuhn) qui permet de renormaliser la description du polymère en une chaîne de $N = N_0/C_\infty$ monomères statistiques de longueur b .

Une *chaîne idéale*⁵ de N segments statistiques de longueur b forme une pelote de polymère dont la distance moyenne bout-à-bout $\langle R_0 \rangle$ s’écrit comme :

$$\langle R_0 \rangle = N^{1/2}b \quad (2.8)$$

Ce modèle idéal est complété lorsque l’on prend en compte deux effets supplémentaires :

- Une chaîne physique réelle ne peut pas avoir de monomères superposés. On introduit donc le volume $V_0 \sim C_\infty b^3$ d’un monomère pour prendre en compte le volume exclu entre monomères. Cette interaction auto-répulsive tend à gonfler la pelote.
- Les monomères et les molécules du solvant sont en interaction plus ou moins favorable au mélange, décrit par le paramètre de Flory-Huggins χ_{FH} . Cette interaction de type van der Waals est toujours de nature attractive entre les monomères d’une même chaîne, et tend donc à limiter le gonflement de la pelote, voire à entraîner son effondrement (situation de mauvais solvant).

Ces deux effets sont contenus dans le paramètre de volume exclu v sans dimension qui s’écrit $v = \frac{V_0}{b^3}(1 - 2\chi_{FH})$.

Le modèle de champ moyen de Flory, bien que inexact, permet d’avoir une bonne estimation de la structure du polymère en fonction du paramètre v . Ce modèle permet d’écrire l’équation suivante pour la valeur de $\langle R \rangle$ à l’équilibre :

$$\left(\frac{R}{R_0}\right)^5 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 = \frac{9\sqrt{6}}{16}v\sqrt{N} + y\left(\frac{R_0}{R}\right)^3 \quad (2.9)$$

3. c’est-à-dire le nombre de monomères par chaîne

4. ce rapport est défini comme $C_\infty = \lim_{N_0 \rightarrow \infty} \langle R^2 \rangle / (N_0 l_0^2)$ pour une chaîne gaussienne.

5. correspondant au modèle de la marche au hasard non auto-évitante en 3 dimensions

où les termes de gauche sont dus à l'élasticité entropique, et ceux de droite représentent les termes d'interaction à 2 maillons (en v) et 3 maillons (en y). Cette équation admet différentes solutions selon la valeur de v :

- Lorsque $v\sqrt{N} \gg 1$, le terme en $(R/R_0)^3$ devient négligeable et l'on trouve $\langle R \rangle \sim N^{3/5}b$ qui est le résultat de Flory pour une chaîne gonflée en bon solvant⁶.
- Lorsque $v\sqrt{N} \ll -1$, le polymère est en mauvais solvant. Les monomères s'effondrent sur eux-mêmes et la chaîne collapse : $\langle R \rangle \sim |y/v|^{1/3}N^{1/3}b$.
- Lorsque $|v\sqrt{N}| \ll 1$, le terme de volume exclu devient négligeable, et la chaîne adopte une conformation idéale gaussienne $\langle R \rangle = R_0$. Lorsque N tend vers l'infini, cette solution reste valable uniquement pour v rigoureusement nul, donc pour $\chi_{\text{FH}} = 1/2$. On appelle un solvant qui a ces propriétés un solvant Θ , pour un polymère donné et à une température donnée $T = \Theta$.

2.3 Les brosses et les couronnes de polymère

Les polymères attachés à une de leur extrémité sur une surface s'organisent selon leur densité de greffage dans des structures de champignons (faible densité) ou brosse (haute densité). Le greffage peut être obtenu à la surface d'un matériau solide par adsorption, « grafting on » ou « grafting from », ou avec des polymères diblocs à l'interface entre deux milieux liquides ou dans une micelle sphérique [265].

Différents modèles ont été développés pour décrire la structure des brosses de polymères dans différents régimes et géométries, notamment grâce aux premiers travaux de S. Alexander [266, 267] et de P.G. de Gennes [268, 269]. Ces modèles ont depuis été améliorés avec des approches auto-consistances telles que celles proposées par S.T. Milner et al. [270, 271]. Les différents modèles développés permettent entre autre de calculer la hauteur h d'une brosse de polymère en bon solvant sur une interface plane comme :

$$\begin{aligned} h &\sim N(v\sigma b^2)^{1/3} \\ &\sim \left(\frac{N}{g}\right)\xi \end{aligned} \quad (2.10)$$

où σ est la densité de polymère greffée par unité de surface, ξ la taille d'un blob auto-évitant, et g le nombre de monomères par blob (cf. figure 2.6(a)).

Modèle de couronne de polymère de Daoud-Cotton

Un modèle de polymère branché en étoile en bon solvant développé par M. Daoud et J.P. Cotton [272] fait apparaître une structure en trois couches concentriques : un noyau dense de chaînes en fondu est entouré d'une couronne de polymères formée de blobs gaussiens alignés radialement et celle-ci est elle-même entourée d'une couronne de polymère formée de blobs auto-évitants alignés radialement.

Ce modèle permet de décrire aussi bien la couronne de polymère autour d'un cœur dense sphérique pouvant être un coacervat de nanoparticules et à la surface duquel est fixé un certain nombre de chaînes (voir figure 2.6(b)).

⁶. ce résultat est très proche de celui obtenu par P.G. de Gennes avec le groupe de renormalisation, avec un exposant critique $\nu = 0,588 \pm 0,001 \dots \approx 3/5$

C. Biver et al. [273] ont montré que le modèle de Daoud-Cotton décrit avec succès la structure des brosses de polymères neutres et chargés sur des surfaces planes comme sur des surfaces courbes.

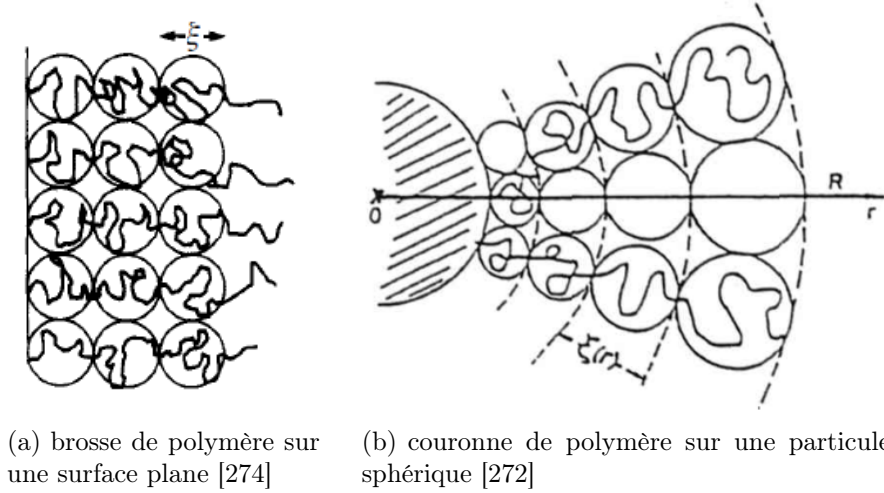


FIGURE 2.6 – Représentation en blob de brosses de polymère dans différentes géométries.

Considérons une couronne de polymère formée de f chaînes de N monomères chacune, greffées à la surface d'un noyau ou cœur sphérique de rayon R_{\heartsuit} . Lorsque $N \ll f^{1/2}v^{-2}$, la couronne de polymère est constituée de chaînes gaussiennes. La concentration en monomère décroît radialement avec r comme :

$$\varphi(r) = \left(\frac{r}{b}\right)^{-1} f^{1/2} \quad (2.11)$$

En calculant l'intégrale de $\varphi(r)r^2dr$ entre R_{\heartsuit} et le rayon externe de la couronne R_{\odot} , on doit retrouver le nombre de monomères présents Nf . On en conclut la relation suivante :

$$R_{\odot} \sim (2Nf^{1/2}b^2 + R_{\heartsuit}^2)^{1/2} \quad (2.12)$$

Lorsque $N \gg f^{1/2}v^{-2}$, les chaînes de polymères sont gonflées (situation de bon solvant) et l'on a :

$$\varphi(r) = \left(\frac{r}{b}\right)^{-4/3} v^{-1/3} f^{2/3} \quad (2.13)$$

Comme précédemment, on en déduit le rayon externe de la couronne de polymère gonflée qui s'écrit comme :

$$R_{\odot} \sim \left(\frac{5}{3}Nf^{1/3}b^{5/3}v^{1/3} + R_{\heartsuit}^{5/3}\right)^{3/5} \quad (2.14)$$

2.4 Les polymères de $P(\text{TEA})_n-b-P(\text{AM})_m$

Les copolymères de poly(triméthylammonium-éthyl-acrylate de méthylsulfate) $_n$ - b -poly(acrylamide) $_m$, désignés par $P(\text{TEA})_n-b-P(\text{AM})_m$, sont des copolymères di-

blocs hydrophiles aimablement fournis par Rhodia, et synthétisés par polymérisation radicalaire (ATRP)⁷ suivant le procédé Rhodia par échange de Xanthate [275].

Le bloc $P(\text{TEA})_n$ est chargé positivement et possède une charge positive e^+ par monomère (de contre-ion méthylsulfate, noté MS^-), tandis que le bloc de $P(\text{AM})_m$ est électriquement neutre. Les formules développées des deux blocs sont représentées sur la figure 2.7. les monomères de TEA sont espacés de $\sim 2,5 \text{ \AA}$ le long du squelette et portent chacun 1 charge e^+ à l'extrémité d'un groupement pendent de longueur $\sim 6 \text{ \AA}$. En solution, le copolymère peut alors réorganiser ses groupements chargés de telle façon que la distance entre ces charges reste supérieure à la longueur de Bjerrum l_B , c'est-à-dire suffisamment grande pour permettre une dissociation totale des charges et ne pas être sujet à la condensation de Manning [276].

Le PAM, fortement hydrophile, présente la particularité de former des liaisons hydrogènes avec l'eau, et est généralement alors en condition de bon solvant. Néanmoins, des liaisons hydrogènes sont également susceptible de s'établir avec certains oxydes [175], dont probablement les oxydes de fer dont sont formées nos NPM. L'affinité des NPM étant beaucoup plus forte pour le PTEA que pour le PAM, nous pouvons penser que dans un processus lent et proche de l'équilibre, les liaisons PTEA + NPM seront toujours favorisées. En revanche, il pourra jouer un rôle dans le cas de processus de complexation plus rapide menant à des objets à la structure figée.

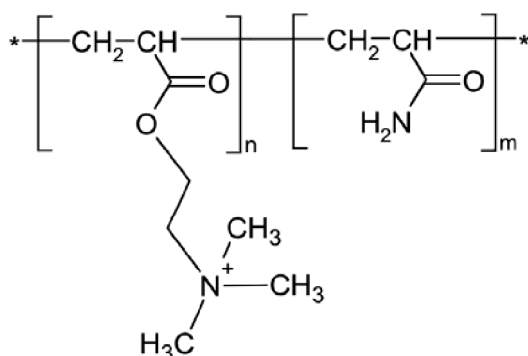


FIGURE 2.7 – Formules développées du copolymère dibloc $P(\text{TEA})_n$ - b - $P(\text{AM})_m$.

Nous avons utilisés trois poids moléculaires différents pour le copolymère $P(\text{TEA})_n$ - b - $P(\text{AM})_m$ (poids des contre-ions MS^- inclu), que l'on désignera parfois pour plus de commodité par trois lettres :

- le copolymère *A* : $P\text{TEA}_{2k}$ - b - $P\text{AM}_{60k}$;
- le copolymère *B* : $P\text{TEA}_{5k}$ - b - $P\text{AM}_{30k}$;
- le copolymère *C* : $P\text{TEA}_{11k}$ - b - $P\text{AM}_{30k}$.

Le poids moléculaire des blocs est exprimé en k, abréviation habituelle du kiloDalton (kDa) pour les polymères. Les caractéristiques physico-chimiques de ces trois copolymères sont décrites dans le tableau 2.3.

7. ATRP : Atom transfer radical polymerization

	monomère	P(TEA) _n -b-P(AM) _m		
		2k-60k	5k-30k	11k-30k
M_{PTEA^+} (sans contre-ion)	158,2	1175	2 937	6 462
M_{MS^-} (contre-ion seul)	111,1	825	2 063	4 538
M_{PTEA° (avec contre-ion)	269,3	2 000	5 000	11 000
M_{PAM}	72	~ 60 000	~ 30 000	~ 30 000
Nb de monomères TEA	–	7	19	41
Nb de monomères AM	–	844	422	422
longueur bloc PTEA (nm)	0,25	1,75	4,75	10,25
longueur bloc PAM (nm)	0,25	208	104	104
charge Q_{copo} (e/g)	$1,8 \cdot 10^{21}$	$7,2 \cdot 10^{19}$	$3,2 \cdot 10^{20}$	$6,0 \cdot 10^{20}$
Q_{copo} (e/mL) à $c = 1\%$	$1,8 \cdot 10^{19}$	$7,2 \cdot 10^{17}$	$3,2 \cdot 10^{18}$	$6,0 \cdot 10^{18}$

TABLE 2.3 – Caractéristiques physico-chimiques des copolymères de P(TEA)_n-b-P(AM)_m. La masse molaire M_w est exprimée en g.mol⁻¹. La charge Q_{copo} représente le bilan des charges structurales portés par les polymères dans 1 mL de solution à $c = 1\%$ wt.

Préparation du copolymère en solution

Les copolymères de P(TEA)_n-b-P(AM)_m utilisés se présentent sous la forme de morceaux ou de poudre blanche que l'on dissout dans l'eau milliQ ultra-pure (18MΩ/cm). La quantité prélevée est pesée puis dissoute dans de l'eau distillée également pesée. La concentration c_{copo} de polymère dans la solution est exprimée en masse de copolymère par masse de solution (% massique). Immédiatement après dissolution, le pH de la solution de copolymère est de 3,5 et l'origine de ce pH aussi bas peut s'expliquer par la présence d'impuretés issues de la synthèse du copolymère. En outre, ce pH n'est pas favorable à la stabilité du ferrofluide, et la complexation des nanoparticules avec le copolymère peut être concurrencée par la perte de charge structurale des particules que leur induit un pH plus bas, et qui mène à terme à une floculation du ferrofluide. On utilise alors une base pour remonter le pH du copolymère aux alentours de $7,5 \pm 1$. Le choix de la base a d'abord porté sur la soude (NaOH) car l'ion sodium est déjà présent dans la solution par la présence de citrate de sodium, mais l'ion Na⁺ présente certains inconvénients, il est fortement polarisant à cause de sa petite taille, ce qui peut affecter la stabilité des espèces chargées en solution [277]. Nous avons finalement préféré l'utilisation de l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH)⁸.

8. discussion avec Jérôme Fresnais

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les principales techniques expérimentales utilisées pour l'étude de nos échantillons, développées sur trois axes. Tout d'abord nous décrivons les techniques d'observation directe des échantillons par la microscopie électronique en transmission et la microscopie optique. Ensuite nous présentons les outils permettant de sonder la structure interne des échantillons, notamment à l'aide de diffusion de rayonnement aux petits angles (DNPA, DXPA), avec leurs spécificités propres. Enfin nous présentons les techniques expérimentales permettant d'accéder aux propriétés physiques, notamment optiques et magnétiques des échantillons, par des mesures statiques puis dynamiques de leur comportement, notamment sous l'application d'un champ magnétique. Après avoir rappelé le principe physique de chacun de ces outils, nous présentons les avantages et les limites propres à chaque technique, et enfin l'utilisation qu'on en fait dans le cadre de ce travail.

1 L'observation directe d'objets micro et nanométriques

L'observation directe des échantillons synthétisés aux échelles nano ou micrométriques fournit d'importantes informations et est essentielle dans l'étude des structures obtenues. Pour autant, l'observation directe d'objets microscopiques passe par le choix d'un outil adéquat, qui peut présenter certains avantages et certains inconvénients.

Pour observer directement nos échantillons, nous avons eu recours à deux techniques complémentaires, la microscopie optique et la microscopie électronique (MET et MEB).

1.1 La microscopie optique

La microscopie optique est une technique courante permettant d'observer entre lame et lamelle des échantillons transparents contenant des objets de taille supérieure au micron.

Les observations en microscopie optique ont été pour la plupart faites sur un microscope Carl Zeiss Axiovert 200 utilisé en transmission. Les échantillons sont observées dans des cellules fabriquées entre lame et lamelle avec une épaisseur d'environ

0,5 mm fixée par une épaisseur de scotch double-face.

On utilise dans ce travail un objectif sans immersion de grossissement de $\times 40$, ce qui permet de distinguer clairement un champ visuel de $100 \times 80 \mu\text{m}^2$. La résolution de l'image est limitée par la longueur d'onde de la lumière, et c'est pourquoi les détails inférieurs au micron apparaissent flous. Nous utiliserons donc la microscopie optique uniquement pour les objets de dimensions micrométriques, dans notre cas les objets traités au chapitre 6.

La microscopie optique permet d'estimer la taille et le rapport d'aspect des objets considérés. Elle permet une observation individuelle et il est nécessaire de procéder à un moyennage, souvent fastidieux, pour en tirer une estimation fidèle de la polydispersité des tailles observées. Notons que l'échantillon n'est pas altéré par l'observation, ce qui n'est pas le cas pour la microscopie électronique¹.

Enfin, la microscopie optique peut permettre de sonder la réponse magnétique d'objets sous champ en observant l'orientation de ces objets sous l'application d'un champ magnétique, ou leur déplacement sous l'effet d'un gradient de champ (magnétophorèse). Nous avons utilisé un dispositif similaire avec un champ magnétique tournant pour sonder la réponse magnétique de gros objets, et nous décrivons ce montage dans la partie consacrée aux techniques expérimentales sondant les propriétés magnétiques des échantillons.

1.2 La microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (ou MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. L'interaction entre l'échantillon et les électrons donnent lieu à une image de haute résolution² ($0,8\text{\AA}$). Les électrons de longueur d'onde associée $\lambda \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ sont libérés dans une enceinte sous vide (10^{-7} à 10^{-10} mbar) et accélérés par un canon à électrons entre deux électrodes chargées. Ils sont focalisés avec des lentilles magnétiques en amont et en aval de l'échantillon, ce qui permet leur observation dans le plan de Fourier ou dans le plan image de l'échantillon. Dans le premier cas, on accède à l'espace réciproque de l'échantillon à très grands vecteurs de diffusion, par la figure de diffraction des atomes, caractéristique de l'arrangement cristallographique de l'échantillon, et qui permet d'identifier une phase cristalline particulière par la position caractéristique de ses pics de Bragg. Dans le second cas, on observe directement une image de l'échantillon dans l'espace direct, ce qui permet de « voir » directement la morphologie des objets sondés. L'interaction des électrons avec la matière étant d'origine électromagnétique, les électrons diffusent sur les noyaux atomiques comme sur leurs électrons. Le contraste est donc d'autant plus marqué pour les atomes lourds (proportionnel à Z^4).

Observation en champ clair

L'observation des échantillons en champ clair consiste à n'observer que les électrons qui n'ont pas été déviés par l'échantillon. On place l'écran dans le plan image

1. La MET nécessite un séchage préalable et la MEB également un dépôt d'or.

2. Contrairement à la microscopie optique, la résolution du microscope électronique est limitée par des problèmes d'aberration des lentilles magnétiques

de la lentille, et un diaphragme placé dans le plan de Fourier sélectionne uniquement les électrons non-déviés. En l'absence d'échantillon, l'image apparaît claire.

Avantages et inconvénients

L'avantage évident que fournit la microscopie électronique en transmission par rapport aux autres techniques d'observations est qu'elle fournit une image directe de l'échantillon à l'échelle du nanomètre. Ainsi on a accès à la taille et à la forme des objets étudiés, et l'on peut effectuer une statistique de taille ou de forme sur l'ensemble des objets observés. Cependant, les mesures de tailles en MET sont souvent biaisées par le petit nombre d'objets comptés, et par la difficulté à prendre en compte les zones mal résolues, par exemple trop agrégées, ce qui fausse également la statistique du comptage.

En raison du grand numéro atomique des atomes de fer et de cobalt, les nanoparticules présentent un fort contraste et sont facilement observables. Par contre, les polymères sont composés d'atomes plus légers et n'apparaissent donc pas sur les clichés de MET.

Un des inconvénients les plus gênants de la microscopie électronique en transmission est que l'observation directe de colloïdes en suspensions est interdite par cette technique, car les électrons doivent être manipulés dans une enceinte sous vide. Les échantillons sont donc déposés sous forme de petites gouttes diluées sur des grilles en cuivre recouvertes d'un film de carbone, puis ils sont séchés avant d'être introduit dans le compartiment sous vide. Cette étape de séchage présente des effets déstabilisants sur les objets étudiés, et peut être gênante si l'on s'intéresse aux agrégats formés en suspension. En effet, lors du séchage, la distance moyenne entre objets diminue et la concentration en sel dissous augmente, ce qui tend à écranter les interactions répulsives entre particules colloïdales et entraîner leur agglomération.

Une façon de contourner ce problème est d'utiliser la cryo-TEM [278], qui consiste à observer en MET un échantillon préalablement gelé de façon brutale pour vitrifier le solvant. Cette trempe de l'échantillon est obtenue en le plongeant dans un bain d'azote liquide à 77 K. Dans ces conditions l'échantillon est observé dans la configuration qu'il avait à l'état liquide.

En dépit de l'avantage certain que fournit la cryo-TEM, nous avons effectué nos observations en MET classique au sein du service de microscopie électronique du SIARE de l'Université Pierre et Marie Curie, sur un microscope JEOL 100 CX2 (UHR) fonctionnant à 100 keV.

2 La structure interne des échantillons

Pour sonder la structure interne des échantillons nous avons eu recours à des techniques de diffusions de rayonnements aux petits angles, à l'aide de rayons X et de neutrons. Ces techniques présentent des principes physiques identiques qui sont dans un premier temps décrites de façon générale, puis les spécificités de chaque rayonnement sont exposées en précisant leurs avantages et leurs inconvénients.

2.1 La diffusion de rayonnement

La diffusion de rayonnement aux petits angles (entre $0,1^\circ$ et 10°) est une technique générale permettant de sonder les inhomogénéités d'un échantillon à différentes échelles. Elle consiste à envoyer une onde incidente plane $\psi_i(\vec{k}_i, t)$ de vecteur d'onde $k_i = 2\pi n/\lambda$ sur un échantillon d'épaisseur e , et à analyser l'intensité de l'onde diffusée $\psi_d(\vec{k}_d, t)$ par l'échantillon à différents angles de diffusion. En effet, un milieu inhomogène à une certaine échelle diffusera l'onde incidente dans des directions caractéristiques, correspondant aux dimensions caractéristiques de ses inhomogénéités. La longueur d'onde λ utilisée doit pour cela être petite devant la taille des structures que l'on veut sonder. En pratique pour pouvoir mesurer des distances caractéristiques de quelques nanomètres, on utilise typiquement des longueurs d'onde de 1 à 10 angströms (Å), que l'on obtient en recourant aux rayons X et aux neutrons.

Le formalisme de la diffusion de rayonnement aux petits angles

Soit $\psi_i(\vec{k}_i, t)$ une onde incidente plane (sans unité) définie comme :

$$\psi_i(\vec{k}_i, t) = \psi_0 e^{-i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (3.1)$$

Lorsque cette onde incidente pénètre dans un milieu (que l'on suppose dans un premier temps figé dans le temps), elle rencontre des petits diffuseurs ponctuels j , associés à une longueur de diffusion³ notée b_j , qui interagissent un à un avec elle et diffusent individuellement une onde sphérique $\psi_{d,j}$ de la forme :

$$\psi_{d,j}(\vec{q}, t) = \frac{\psi_i}{L} b_j e^{-i\vec{k}_d \cdot (\vec{r}_{\text{det}} - \vec{r}_j)} \quad (3.2)$$

$$= \frac{\psi_0}{L} b_j e^{-i(\vec{k}_i \cdot \vec{r}_j - \omega t)} e^{-i\vec{k}_d \cdot (\vec{r}_{\text{det}} - \vec{r}_j)} \quad (3.3)$$

où L représente la distance du diffuseur j au détecteur placé en \vec{r}_{det} . Si l'on en choisit un parmi ceux-ci comme centre du référentiel ($\vec{r} = \vec{0}$), la phase de l'onde diffusée par le diffuseur en $\vec{r} = \vec{0}$ sera $\varphi = \omega t$, tandis qu'une onde diffusée par un autre diffuseur ponctuel situé en \vec{r}_j diffusera une onde déphasée de la première d'un déphasage $\Delta\varphi = \vec{k}_d \cdot \vec{r}_j - \vec{k}_i \cdot \vec{r}_j$. En définissant le vecteur de diffusion \vec{q} comme la différence des vecteurs diffusé et incident $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$, on peut formuler l'onde diffusée par N diffuseurs comme :

$$\begin{aligned} \psi_d(\vec{q}, t) &= \frac{\psi_0}{L} e^{-i(\vec{k}_d \cdot \vec{r}_{\text{det}} - \omega t)} \sum_{j=1}^N b_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \\ &= \frac{\psi_i}{L} \sum_{j=1}^N b_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Introduisons dès maintenant l'amplitude $\psi(q)$ (homogène à une longueur) telle que :

$$\psi(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N b_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (3.5)$$

3. la longueur de diffusion b_j , exprimée couramment en cm, correspond au paramètre d'impact apparent du diffuseur ponctuel, de section efficace $4\pi b_j^2$.

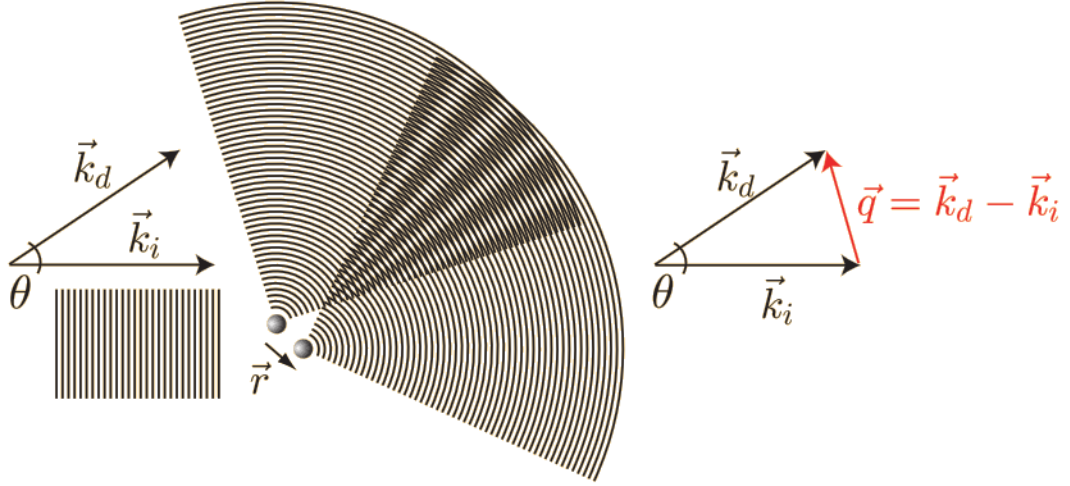


FIGURE 3.1 – Interférence des ondes diffusées par chaque diffuseur élémentaire (cette figure est tirée du cours en ligne de Didier Lairez et Juan Pelta [279, 280]).

Dans l'hypothèse des petits angles la diffusion est quasi-élastique et on a $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| = k$, et $k = 2\pi n/\lambda$. L'indice optique s'écrit $n = 1 - \delta - i\kappa$, où $\delta < 10^{-5}$ est généralement négligeable et κ est un terme d'absorption présent tout au long du trajet optique dans la cellule. La norme du vecteur \vec{q} , notée q , s'écrit alors comme :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.6)$$

avec θ l'angle formé entre les vecteurs \vec{k}_d et \vec{k}_i (fig. 3.1).

Dans le cas général, chaque onde sphérique diffusée tient compte de la position spatiale et de la nature de son petit diffuseur associé, respectivement dans sa phase et son amplitude, et l'interférence de toutes ces ondes conduit au spectre $\psi_d(\vec{q}, t)$ diffusé par l'échantillon. Dans ce formalisme, l'intensité $|\psi_d|^2(\vec{q}) = \psi_d \psi_d^*$ de l'onde diffusée à une distance L s'écrit comme :

$$\begin{aligned} |\psi_d|^2(\vec{q}) &= \frac{\psi_0^2}{L^2} e^{-i\frac{4\pi\kappa L}{\lambda}} \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N b_j b_{j'} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \\ &= \frac{\Phi_0}{S L^2} T \psi(\vec{q}) \psi^*(\vec{q}) \end{aligned} \quad (3.7)$$

où l'on a fait apparaître le flux de particules Φ_0 (s^{-1}) du faisceau incident (rayons X ou neutrons), la section S du faisceau incident et la transmission T du milieu.

Avant de poursuivre la description du formalisme, il est nécessaire d'introduire les grandeurs accessibles expérimentalement.

Les grandeurs accessibles expérimentalement

Le montage expérimental permettant de mesurer l'intensité diffusée $|\psi_d|^2$ est schématisé sur la figure 3.2. Lors d'une expérience de diffusion de rayonnement, on

a accès à la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ de l'échantillon, définie comme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \psi(\vec{q})\psi^*(\vec{q}) \quad (3.8)$$

Elle correspond au nombre de particules diffusées (photons X ou neutrons) par celui-ci dans un élément d'angle solide $d\Omega$ et s'exprime en cm^2 . Elle est mesurée à l'aide d'un détecteur 2D de dimensions $l \times l$ composé de $m \times m$ pixels, et situé à une distance L de l'échantillon. L'angle solide Ω couvert par le détecteur permet d'accéder à une gamme d'angles de diffusion $[\theta_{\min}, \theta_{\max}]$ limités aux petits angles par la largeur δ du faisceau transmis ($\theta_{\min} \sim \delta/2L$), et à grands angles par la taille du détecteur ($\theta_{\max} \sim l/2L$). La résolution angulaire $\Delta\Omega = (\Delta\theta)^2$ est reliée à la taille des pixels du détecteurs, soit $\Delta\theta \sim l/(mL)$.

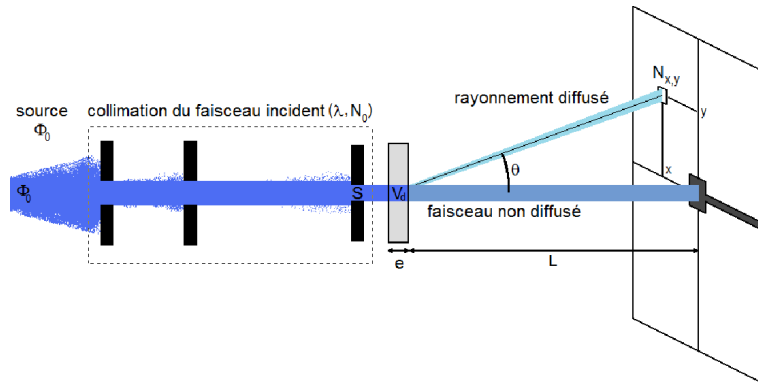


FIGURE 3.2 – Schéma de principe de la mesure en diffusion de rayonnement (neutrons ou rayon X).

En pratique, on normalise $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ par le volume diffusant $V_d = eS$. On relie alors la section efficace différentielle à l'intensité diffusée $I(\vec{q})$ (cm^{-1}) par la relation :

$$I(\vec{q}) = \frac{1}{eS} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \quad (3.9)$$

La section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est quant-à-elle mesurée sur le détecteur 2D par un comptage $N_{x,y}$ des particules frappant chaque cellule de détection en position (x, y) et de surface S_{det} en un temps Δt :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{N_{x,y}}{\Phi_0 T \Delta\Omega} \quad \text{avec} \quad N_{x,y} = \frac{S_{\text{det}}}{\Delta t} \cdot |\psi_d|^2(q_x, q_y) \quad (3.10)$$

où $N_{x,y}$ est le nombre de particules détectées par seconde sur une cellule du détecteur placée en (x, y) .

Retour sur le formalisme de la diffusion aux petits angles

On suppose à nouveau à partir d'ici que le système sondé n'est plus figé dans le temps et est susceptible de fluctuer ou de relaxer. À partir des équations 3.5 et 3.8,

la grandeur $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ se réécrit comme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, t) = \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N b_j b_{j'} e^{-i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_{j'}(t)]} \quad (3.11)$$

Cette expression est très générale et nécessite quelques commentaires :

- Tout d’abord, dans un milieu homogène tous les diffuseurs sont de même nature et sont répartis de façon homogène dans l’échantillon. Toutes ces contributions se compensent alors et l’onde n’est diffusée dans aucune direction⁴. C’est pourquoi seules les inhomogénéités participent à la diffusion de l’onde.
- Ensuite, si certains diffuseurs sont très proches les uns des autres par rapport à la distance caractéristique q^{-1} , notamment au sein d’une molécule chimique, on est dans la condition où $|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}| \ll q^{-1}$. Le déphasage des différentes ondes diffusées par ces diffuseurs élémentaires est négligeable, et l’on peut alors définir pour cette molécule α une longueur de diffusion b_α calculée comme la somme de chacune des longueurs de diffusion b_j de ses constituants j : pour les rayons X on additionnera les b_{e^-} des électrons de chaque atome de la molécule, tandis que pour les neutrons on additionnera les $b_{\frac{A}{Z}X}$ de chaque élément $\frac{A}{Z}X$ de cette molécule de façon stœchiométrique. Cette renormalisation permet de considérer une espèce chimique ou une maille cristalline de taille a comme un diffuseur élémentaire du système tant que l’on reste dans la condition $qa \ll 1$. Dans la continuité de cette idée, si l’on descend à très petites valeurs en q , on pourra considérer des nanoparticules entières comme diffuseurs élémentaires de taille R dans la mesure où on aura $qR \ll 1$.
- Cette renormalisation des diffuseurs élémentaires nous permet d’introduire la notion de densité de diffuseurs élémentaires par unité de volume : Si ces molécules sont identiques et sont réparties de façon homogène au sein d’une phase α , on passe à une description continue de la matière en définissant la densité de longueurs de diffusion ρ_α d’une phase ou une espèce chimique α , définie comme la somme des longueurs de diffusion b_α par élément de volume élémentaire $V_\alpha = a^3$ de cette phase ou de cette espèce chimique (avec la condition $qa \ll 1$). Si l’on prend le cas d’un système biphasique (α, β) , on introduira les densités de longueurs de diffusion ρ_α et ρ_β des deux phases respectives, par exemple pour des particules colloïdales de nature α en suspension dans un solvant de nature β . Il est alors plus commode de considérer la densité locale en éléments diffusants $n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$, de densité de longueur de diffusion $\Delta\rho = \rho_\alpha - \rho_\beta$, en soustrayant la contribution (non-diffusante) du solvant homogène β . Dans cette description, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ apparaît comme proportionnel au carré de la différence de densité $(\Delta\rho)^2$, que l’on appelle le *contraste*. L’équation 3.11 peut alors se réécrire comme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (\Delta\rho)^2 \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \quad (3.12)$$

Dans ce cas, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ apparaît comme la transformée de Fourier des corrélations de densité $n(\vec{r})$ dans l’échantillon. On remarque en particulier que l’on retrouve

4. les ondes diffusées interfèrent destructivement dans toutes les directions sauf vers l’avant : l’onde est alors entièrement transmise

$\int_{V_d} n(\vec{r})d^3r = N_\alpha$, où N_α est le nombre de petits diffuseurs de volume V_α dans le volume diffusant $V_d = eS$ de l'échantillon.

- Au sein d'un échantillon constitué d'un seul type de diffuseurs, la longueur de diffusion b_j peut fluctuer aléatoirement autour d'une valeur moyenne, en chaque site j et également au cours du temps, selon la nature du diffuseur. Cela revient à considérer chaque diffuseur comme la superposition d'un diffuseur moyen, de longueur de diffusion \bar{b} , et d'un diffuseur fluctuant, de longueur de diffusion aléatoire Δb_j de moyenne $\overline{\Delta b_j} = 0$. On a donc :

$$b_j = \bar{b} + \Delta b_j \quad (3.13)$$

La moyenne du produit $b_j b_{j'}$ intervenant dans l'équation 3.11, notée $\overline{b_j b_{j'}}$, se réécrit alors comme une somme de deux contributions :

$$\begin{aligned} \overline{b_j b_{j'}} &= \overline{(\bar{b} + \Delta b_j)(\bar{b} + \Delta b_{j'})} \\ &= \overline{(\bar{b})^2 + 2\bar{b}\Delta b_{j'} + \Delta b_j \Delta b_{j'}} \\ &= \overline{(\bar{b})^2} + \overline{(\Delta b_j)^2} \end{aligned} \quad (3.14)$$

après simplification, car $\overline{\Delta b_j} = 0$ et les termes $\overline{\Delta b_j \Delta b_{j'}}$ pour $j \neq j'$ sont en moyenne nuls car décorrélés sur deux sites différents.

L'onde diffusée est alors la superposition de deux termes :

- un terme de diffusion cohérente $(\bar{b})^2$ dû à l'interférence de deux ondes émises par deux diffuseurs différents
- un terme de diffusion incohérente $\overline{(\Delta b_j)^2}$ dû à l'interférence d'une onde émise par un diffuseur fluctuant Δb_j avec lui-même. Ce bruit est isotrope et peut permettre lorsqu'il est résolu en temps de suivre la fluctuation des diffuseurs uniques.

Si l'on réécrit l'équation 3.11 d'un échantillon quelconque en tenant compte des fluctuations des b_j pour chaque j , on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{j=1}^N \sum_{j' \neq j}^{N-1} \bar{b}_j \bar{b}_{j'} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} + \sum_{j=1}^N \overline{(\Delta b_j)^2} \quad (3.15)$$

Dans notre étude, nous ne nous intéresserons qu'à la diffusion cohérente du rayonnement, seule à contenir une information sur la structure de l'échantillon.

- Enfin, si le système est à l'équilibre thermodynamique, les configurations spatiales des diffuseurs j fluctuent selon la complexité du système avec un ou plusieurs temps de relaxation caractéristiques de ce système. Si l'on effectue la moyenne temporelle de la section efficace différentielle $\langle \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}, t) \rangle_{T \gg \tau}$ sur un temps T grand devant ces temps de relaxation τ , on peut assimiler cette moyenne temporelle au spectre $\langle \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) \rangle$ obtenu par la moyenne d'ensemble des configurations de paires de diffuseurs, que l'on note entre crochets $\langle b_i b_j \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \rangle$ et qui sont explorées par le système à l'équilibre (hypothèse ergodique).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_j^n \sum_{j' \neq j}^n \left\langle b_j b_{j'} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \right\rangle \quad (3.16)$$

Lorsque l'échantillon est constitué d'objets diffusants de forme particulière (boule, cylindre, . . .), la corrélation de densité $n(\vec{r})$ des petits volumes diffusants peut se réécrire comme deux contributions *intraparticulaires* et *interparticulaires*, en décomposant chaque vecteur \vec{r} par rapport au centre de masse \vec{r}_c , comme $\vec{r} = \vec{r}_c + \vec{r}_p$.

La section efficace différentielle s'écrit alors comme le produit de deux termes, le facteur de forme $P(q)$ propre à la forme des particules, et le facteur de structure $S(q)$, propre à leur organisation spatiale :

$$\frac{1}{V_d} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q, t) = (\Delta\rho)^2 \frac{N_{\text{objets}} V_w^2}{V_d} P(q) S(q, t) \quad (3.17)$$

$$= (\Delta\rho)^2 \phi V_w P(q) S(q, t) \quad (3.18)$$

où ϕ est la fraction volumique en particule, $(\Delta\rho)^2$ leur contraste dans le solvant, $V_d = eS$ est le volume sondé de l'échantillon et V_w le volume des objets diffusants⁵ de densité ρ .

Attardons-nous un peu sur les préfacteurs intervenant devant le produit de $P(q)S(q, t)$: l'équation 3.18 montre que le signal diffusé est proportionnel à la fraction volumique d'objets diffusants multiplié par leur volume individuel propre. C'est un point important, car cela signifie que pour des particules sans interaction, $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q \rightarrow 0) \propto \phi V_w$ car $P(q \rightarrow 0) = 1$ et $S(q) = 1$. On devine que des particules plus grosses résultant de l'agrégation de petites nanoparticules auront un V_w plus important, bien que la fraction volumique ϕ de la dispersion reste inchangée. Cette augmentation du V_w effectif est en fait prise en compte dans le facteur de structure $S(q)$ qui n'est plus négligeable, et qui devient supérieur à 1 à très petits q en cas d'agrégation (cf. eq. 3.35).

Le facteur de forme $P(q)$ d'une particule homogène s'écrit comme le carré de la transformée de Fourier de la « forme » de la particule :

$$P(q) = \left| \frac{\int n(\vec{r}_p) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_p} d^3r_p}{\int n(\vec{r}_p) d^3r_p} \right|^2 \quad (3.19)$$

$$= \left| \frac{1}{V_w} \int_{V_p} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_p} d^3r_p \right|^2 \quad (3.20)$$

et le facteur de structure $S(q)$ apparaît comme une transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire $g(\vec{r})$ des objets :

$$S(q) - 1 = \int [g(r) - 1] e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r \quad (3.21)$$

Pour des particules diluées sans interaction, la distance entre particule est totalement décorrélée, autrement dit $g(\vec{r}) = 1 \forall \vec{r}$, ce qui entraîne un facteur de structure égal à 1 pour tout \vec{q} .

5. L'indice w indique qu'il s'agit d'un moment de la distribution en taille des objets, pour une boule on aura $V_w = 4\pi R_w^3/3$, avec $R_w^3 = \langle R^6 \rangle / \langle R^3 \rangle$, ce qui revient à $R_w = R_0 \exp(4,5\sigma^2)$ pour une distribution lognormale (R_0, σ) [3].

Le facteur de forme $P(q)$

Le régime de Guinier est la région du spectre pour lequel on a $qR < 1$. Dans ce cas, même si les particules ne sont pas de forme connue, on peut approcher le facteur de forme de ces particules par une exponentielle décroissante :

$$P(q) \sim \exp\left(-\frac{(qR_g)^2}{3}\right) \quad \text{pour } qR < 1 \quad (3.22)$$

avec R_g le rayon de giration de la particule, défini par leur moment d'inertie. La mesure du rayon de giration permet d'évaluer une taille approximative des objets diffusants. Pour une sphère homogène il est défini exactement comme $R_g = \sqrt{\frac{3}{5}}R$ dans le cas d'une distribution lognormale de caractéristique (R_0, σ) . Sous l'effet de la polydispersité (d_0, σ) , le rayon de giration correspond au moment de la distribution de taille défini comme $R_g^2 = \frac{3}{5}\langle R^8 \rangle / \langle R^6 \rangle$, avec $R_g = \sqrt{\frac{3}{5}}R_0 \exp(7\sigma^2)$ [3].

Pour certaines formes géométriques régulière d'objets il est possible de calculer analytiquement leur facteur de forme $P(q)$. Nous allons donner ici l'expression de quelques facteurs de forme qui nous seront utiles dans la suite de cette étude :

Le facteur de forme $P_{\text{sph}}(q)$ d'une particule sphérique pleine de rayon R (ou « boule ») s'écrit comme :

$$P_{\text{sph}}(q) = \left| 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right|^2 \quad (3.23)$$

Pour un ellipsoïde de révolution plein et homogène, de demi grand axe a et de demi petit axe b , on définit le facteur de forme $P_{\text{ell}}(q)$ comme :

$$P_{\text{ell}}(q) = \int_0^1 \left| 3 \frac{\sin z - z \cos z}{z^3} \right|^2 \cdot dx$$

$$z(q, a, b, x) = qb \cdot \sqrt{1 + x^2 [(a/b)^2 - 1]} \quad (3.24)$$

Enfin, pour un cylindre allongé plein et homogène, de longueur L et de rayon R , on définit le facteur de forme $P_{\text{cyl}}(q)$ comme :

$$P_{\text{cyl}}(q) = \int_0^{\pi/2} f_{\text{cyl}}^2(q, L, R, \theta) \cdot \sin \theta \, d\theta$$

$$f_{\text{cyl}}(q, L, R, \theta) = 2 \frac{\sin(qL \cos \theta)}{(qL \cos \theta)} \frac{J_1(qR \sin \theta)}{(qR \sin \theta)} \quad (3.25)$$

où $J_1(x)$ représente la fonction de Bessel au premier ordre.

Dans le cas de cylindres de forme très allongée ($L \gg R$), on peut définir trois domaines distincts :

- le régime de Guinier $qL < 1$ pour lequel $R_g = L/12$
- le domaine intermédiaire $1/L < q < 1/R$ pour lequel on a :

$$P_{\text{cyl}}(1/L < q < 1/R) = \frac{1}{qL} \exp\left(-\frac{(qR_g^{\text{cyl}})^2}{4}\right) \quad (3.26)$$

avec R_g^{cyl} le rayon de giration radial du cylindre défini comme $R_g^{\text{cyl}} = R/\sqrt{2}$

- le domaine de Porod $qR \gg 1$ correspond à l'échelle locale où les parois du cylindre sont perçues localement comme des surfaces planes, diffusant en q^{-4} , caractéristique d'une interface « dure ».

Le facteur de structure $S(q)$

Le facteur de structure $S(q)$ permet d'avoir accès à l'organisation des objets dans l'échantillon. Pour y accéder, il faut diviser la section efficace différentielle de l'échantillon par le facteur de forme $P(q)$ des particules qui le composent, puis normaliser à 1 aux grands q car $S(q \rightarrow \infty) = 1$. On peut procéder de deux façons :

- soit on calcule analytiquement le facteur de forme à partir des connaissances que l'on a des particules (taille, forme, polydispersité) ;
- soit on utilise un spectre de diffusion d'un autre échantillon composé des mêmes particules, mais dans lequel celles-ci n'interagissent pas et sont très diluées.

Dans le second cas, le facteur de structure est égal à 1 quel que soit q et la section efficace différentielle est uniquement proportionnelle au $P(q)$ expérimental des particules. Pour un échantillon contenant des nanoparticules magnétiques en interaction, le facteur de structure est donc expérimentalement mesuré par :

$$S(q) = \frac{I_{\text{ech}}(q)}{I_{\text{FF}}(q)} \quad (3.27)$$

où $I_{\text{FF}}(q)$ est le spectre de diffusion du ferrofluide très dilué constitué de ces NPM sans interaction. Cette seconde méthode est généralement préférable, car aucune connaissance sur les particules n'est a priori nécessaire. La présence d'un plateau de Guinier à petits q atteste alors de l'absence d'interactions entre particules.

Le facteur de structure $S(q)$ permet d'accéder à différentes grandeurs concernant l'organisation de l'échantillon. En particulier dans une dispersion, il permet d'accéder à la compressibilité isotherme χ_T d'un milieu colloïdal ou à la concentration locale en objets (cf. figure 3.3). En effet, la compressibilité isotherme χ_T d'une dispersion colloïdale de pression osmotique Π est donnée par $S(q \rightarrow 0)$. On a :

$$S(q = 0) = \frac{k_B T}{V_w} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)_T^{-1} = \chi_T \quad (3.28)$$

Cette compressibilité isotherme χ_T prenant une valeur entre 0 et 1 n'a évidemment de sens que si les nanoparticules ne sont globalement pas en interaction attractive. Cela implique que $S(0) \leq 1$.

Plus généralement, à faible fraction volumique, le développement limité de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique fait apparaître l'écart au comportement de gaz parfait de la dispersion, que l'on nomme le développement du Viriel :

$$\frac{1}{S(0)} \approx 1 + 2 \frac{A_2}{V_w} \phi + \mathcal{O}(\phi^2) \quad (3.29)$$

avec A_2 le 2^e coefficient du Viriel, caractérisant la répulsion ($A_2 > 0$ d'où $S(0) < 1$) ou l'attraction ($A_2 < 0$ donc $S(0) > 1$) des particules.

Nous avons vu dans l'équation 3.21 que $S(q)$ est relié à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire $g(r)$: celle-ci représente la probabilité de

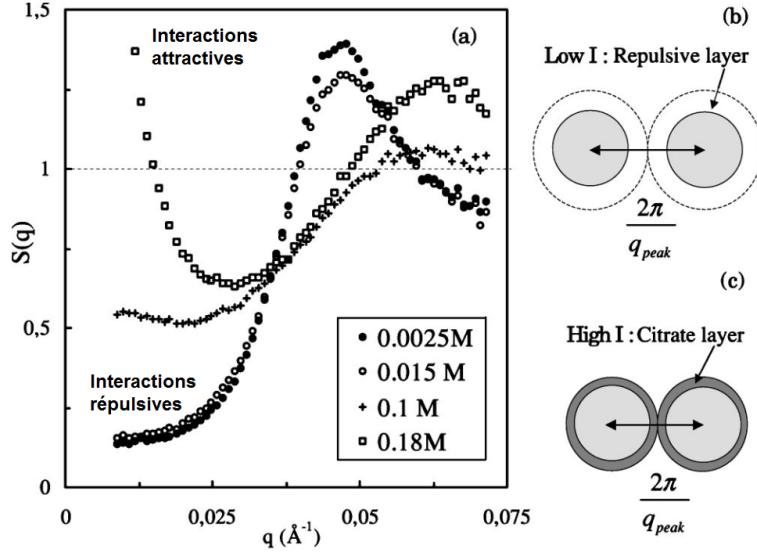


FIGURE 3.3 – Exemple de facteurs de structure $S(q)$ dans le cas d'interactions attractives et répulsives, dans le cas d'un ferrofluide ionique citraté à $\phi = 7\%$ et différentes concentration $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{libre}}$ (tiré de [128]). La distance la plus probable d_{mp} évolue de \bar{d} à faible $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{libre}}$ vers la distance au contact entre particules à fort $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{libre}}$.

trouver une particule à une distance r d'une autre placée en $\vec{r} = \vec{0}$. Si le $S(q)$ présente un pic de corrélation à la valeur q_{mp} , l'échantillon admettra une distance la plus probable $d_{\text{mp}} = 2\pi/q_{\text{mp}}$ entre particules.

Si les particules sont en interactions fortement répulsives, elles se maintiendront à distance l'une de l'autre à une distance moyenne \bar{d} entre particules. Le spectre de diffusion admettra donc un pic de corrélation assez bien résolu à $q_{\text{mean}} = 2\pi/\bar{d}$, équivalent à un pic de Bragg. La distance \bar{d} est reliée à la fraction volumique locale ϕ_{local} dans la dispersion par :

$$q_{\text{mean}} = 2\pi/\bar{d} \quad (3.30)$$

$$\phi_{\text{local}} = V_w/\bar{d}^3 \quad (3.31)$$

Si à leur tour, des nanoparticules sont agglomérées en agrégats de $\langle N_{\text{agg}} \rangle$ particules en moyenne, et que ces agrégats sont en interactions répulsives donc régulièrement espacés, alors on observera un pic de corrélation en q_{agg} tel que [281] :

$$\phi = \left(\frac{q_{\text{agg}}}{2\pi}\right)^3 \langle N_{\text{agg}} \rangle V_w \quad \text{et donc} \quad \langle N_{\text{agg}} \rangle \approx \frac{12 (2\pi)^2}{(q_{\text{agg}} d_w)^3} \phi \quad (3.32)$$

avec ici ϕ la fraction volumique totale en nanoparticules dans l'échantillon.

Dans le cas attractif désordonné, la distance la plus probable entre agrégats est la distance au contact, on a donc

$$2\pi/q_{\text{agg}} \approx d_{\text{agg}} \quad (3.33)$$

Le pic de corrélation n'est pas toujours bien résolu mais il est alors suivi par un trou de corrélation à $q < q_{\text{mp}}$. Le spectre $I(q)$ correspondant présente alors une rupture

de pente avec un coude à $q \sim q_{\text{mp}}$. La taille des agrégats peut être approchée par la position de ce coude :

$$d_{\text{agg}} \sim \frac{2\pi}{q_{\text{mp}}} \quad (3.34)$$

Si le facteur de structure $S(q)$ décrit l'organisation des particules en petits agrégats de forme spécifique et sans interaction, il prendra à petits q ($q \rightarrow 0$) l'allure d'un facteur de forme $P_{\text{agg}}(q)$ correspondant à la forme de l'agrégat que forment ces nanoparticules. Selon la forme de l'agrégat, le facteur de forme correspondant sera celui d'une sphère, d'un cylindre ou d'une structure fractale peu compacte. Dans toutes ces géométries, l'expression du $S(q)$ d'un échantillon formés d'agrégats identiques composés eux-mêmes de N_{agg} particules identiques s'écrit rigoureusement [281] :

$$S(q) = 1 + \frac{1}{N_{\text{agg}}} \sum_{k \neq j}^{N_{\text{agg}}} \exp[i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)] \quad (3.35)$$

$$= 1 + (N_{\text{agg}} - 1) P_{\text{agg}}(q) \quad (3.36)$$

En extrapolant cette expression à $q \rightarrow 0$, on peut mesurer directement le nombre de nanoparticule par agrégat :

$$S(q \rightarrow 0) = N_{\text{agg}} \quad (3.37)$$

Cette opération peut être réalisée directement à partir de $I(q \rightarrow 0)$ lorsque cette grandeur est exprimée en échelle absolue. On a alors accès au volume sans solvant $N_{\text{agg}}V_w$ des agrégats, proportionnel à leur masse en NP :

$$\frac{1}{V_d} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q \rightarrow 0, t) = (\Delta\rho)^2 \phi N_{\text{agg}}V_w \quad (3.38)$$

Analyse de la dimension fractale d_F par DXPA

Les concepts de la géométrie fractale sont très utilisés dans l'étude des milieux désordonnés et tout particulièrement dans l'analyse de la diffusion de rayonnement. Nous rappelons ici les principales définitions que nous utilisons couramment tout au long de ce travail, et qui sont décrites en détail dans de nombreux manuels et articles [149, 282].

On introduit la dimension fractale d_F d'un objet comme l'exposant qui relie sa masse M à sa taille L :

$$M \sim L^{d_F} \quad (3.39)$$

où d_F peut prendre une valeur comprise entre $1 \leq d_F \leq 3$. Une structure dense implique une dimension $d_F = 3$ tandis qu'un objet poreux et de plus en plus étendu aura une dimension fractale d_F de plus en plus basse, tendant vers la limite $d_F = 1$ pour un objet rectiligne.

Un objet dense présente donc une dimension $d_F = 3$ mais peut toutefois présenter une surface plus ou moins rugueuse. On peut caractériser cette rugosité par la dimension « fractale de surface » $d_{F,s}$ reliant la surface S d'un objet à son rayon R [149] :

$$S \sim R^{d_{F,s}} \quad (3.40)$$

où $d_{F,s}$ peut prendre une valeur comprise entre $2 \leq d_{F,s} \leq 3$. La valeur $d_{F,s} = 2$ correspond à une interface parfaitement lisse tandis que la limite $d_{F,s} = 3$ décrit une rugosité extrême.

En raison de la dépendance en loi de puissance de M et S , les objets fractals présentent des propriétés d'auto-similarités par renormalisation d'échelle. Lorsque l'on sonde la structure d'un échantillon fractal par diffusion de rayonnement dans toute une gamme de vecteurs de diffusion q , on retrouve dans l'intensité diffusée $I(q)$ un comportement en loi de puissance aux échelles spatiales concernées :

$$I(q) \sim \begin{cases} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) & \text{pour } qR_g \ll 1 \\ q^{-p} & \text{pour } qR_g \gg 1 \end{cases} \quad (3.41)$$

avec $p = 2d_F - d_{F,s}$ l'exposant de Porod caractéristique de la structure fractale des objets.

Le spectre de diffusion d'un objet dense ($d_F = 3$) dans le régime de Porod sera en $q^{d_{F,s}-6}$, avec un exposant $p = 4$ pour un objet de surface lisse. Pour des objets denses présentant une rugosité de surface, on aura $3 \leq p \leq 4$.

Pour les objets présentant une structure fractale en volume, la dimension fractale de volume et de surface sont équivalentes ($d_{F,s} = d_F$), et l'on obtient la relation simplifiée :

$$I(q) \sim \begin{cases} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) & \text{pour } qR_g \ll 1 \\ q^{-d_F} & \text{pour } qR_g \gg 1 \end{cases} \quad (3.42)$$

Dans ce cas, les valeurs possibles de la pente correspondent à $1 \leq d_F \leq 3$.

En pratique, des pentes plus abruptes que -4 peuvent être observées sur des systèmes présentant un gradient de contraste. Néanmoins ces exemples ne correspondent pas réellement à une loi d'échelle et sont probablement liés à des termes exponentiels décroissants supplémentaires [149].

En résumé, Les pentes en q^{-p} peuvent être interprétées selon leur valeur comme :

$$q^{-p} \sim \begin{cases} q^{-d_F} & \text{pour } 1 \leq p \leq 3 \quad \text{« fractal de volume »} \\ q^{d_{F,s}-6} & \text{pour } 3 \leq p \leq 4 \quad \text{« fractale de surface »} \end{cases} \quad (3.43)$$

Dans le cas d'agrégats de nanoparticules caractérisés par un nombre N_{agg} et un rayon de giration d'agrégat $R_{g,\text{agg}}$ formés de nanoparticules élémentaires de rayon de giration $R_{g,\text{NP}}$, on aura en reprenant l'expression 3.39 :

$$N_{\text{agg}} \sim \left(\frac{R_{g,\text{agg}}}{R_{g,\text{NP}}}\right)^{d_F} \quad (3.44)$$

Une mesure à vecteurs de diffusion intermédiaire entre $R_{g,\text{agg}}^{-1} \ll q \ll R_{g,\text{NP}}^{-1}$ fait apparaître en représentation log-log de q^{-p} une droite décroissante de pente égale à l'exposant p , fournissant pour les objets fractals une mesure directe de leur dimension fractale. Cette mesure est complémentaire de la première et permet d'évaluer une structure fractale dans les systèmes pour lesquels le régime de Guinier n'est pas accessible expérimentalement.

Invariant de Porod

L'invariant de Porod, noté Q et homogène à des cm^{-4} , est normalement défini par une intégrale qui reste constante pour une organisation quelconque de NP :

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^\infty I(q, t) q^2 dq \\ &= \int_0^\infty (\Delta\rho)^2 \phi_{\text{NP}} V_w P(q) S(q, t) q^2 dq \\ &= 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi (1 - \phi) \end{aligned} \quad (3.45)$$

Dans le cas où les NP sont sans interaction, c'est-à-dire pour $S(q, t) = 1$, on peut évaluer le volume V_w des nanoparticules, sans nécessiter une mesure en échelle absolue, par la relation suivante :

$$V_w = 2\pi^2 (1 - \phi) \frac{I(q \rightarrow 0)}{Q} \quad (3.46)$$

Puisque Q est invariant quelque soit l'organisation mutuelle des objets considérés, donc quel que soit $S(q, t)$, on doit avoir l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} &= \int_0^\infty P(q) q^2 dq = \int_0^\infty P(q) S(q, t) q^2 dq \\ &= \frac{2\pi^2 (1 - \phi)}{V_w} \end{aligned} \quad (3.47)$$

avec \mathcal{Q} un invariant renormalisé par la relation $\mathcal{Q} = Q/[(\Delta\rho)^2 \phi V_w]$ et homogène à l'inverse d'un volume.

Enfin, cette invariance étant conservée quelle que soit l'organisation des NPM, donc entre autres sous forme de clusters, on peut récrire cette condition en faisant intervenir un facteur de structure inter-clusters. Cet invariant sera donc théoriquement utilisable à l'échelle des clusters de NPM.

Diffusion anisotrope

Lorsque l'échantillon n'est pas isotrope, les distances caractéristiques des hétérogénéités dépendent de la direction dans laquelle on sonde l'échantillon. Pour mesurer le spectre d'un échantillon admettant un seul axe d'anisotropie, on choisit d'orienter cet axe perpendiculairement à l'onde incidente. Ainsi l'onde diffusée sur un détecteur à deux dimensions (X, Y) correspondra par exemple en X à l'axe anisotrope \parallel et en Y à l'axe \perp . Les coordonnées polaires étant plus commodes, on introduit les angles θ et ψ définis par :

$$X = D \tan \theta \cos \psi \quad ; \quad Y = D \tan \theta \sin \psi \quad (3.48)$$

avec D la distance au détecteur. On définit donc expérimentalement θ et ψ comme :

$$\theta = \arctan \left(\sqrt{\frac{X^2 + Y^2}{D^2}} \right) \quad ; \quad \psi = \arctan \left(\frac{Y}{X} \right) \quad (3.49)$$

Finalement on convertira les angles de diffusion θ en vecteur de diffusion q suivant la relation 3.6 déjà définie p. 77, et l'on exprimera la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ en fonction du couple (q, ψ) .

Cette diffusion anisotrope peut être due à la texturation de l'échantillon dans une direction particulière, dans notre cas sous l'application d'un champ magnétique \vec{H} , et l'on peut en déduire un paramètre d'ordre orientationnel $S_2(H)$ également impliqué dans l'apparition d'une biréfringence de l'échantillon $\Delta n(H)$ sous champ (cf. section 3.3 p. 34). Un exemple de diffusion anisotrope est présenté dans la figure 3.4.

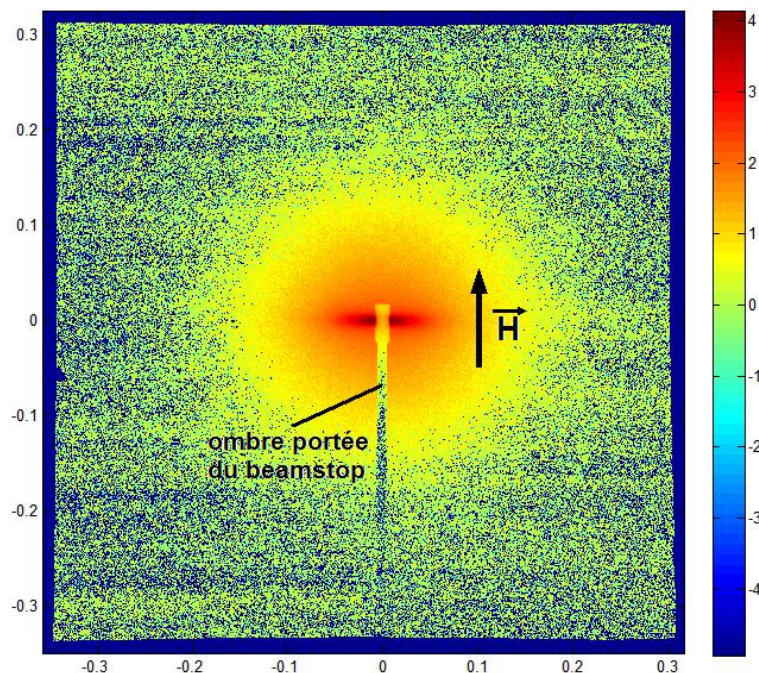


FIGURE 3.4 – Spectre 2D de diffusion anisotrope mesuré en DXPA, orienté sous l'effet d'un champ magnétique \vec{H} (représentation en échelle d'intensité logarithmique, en fonction de q_{\parallel} et q_{\perp} exprimés en nm^{-1}). L'échantillon analysé est une suspension de bâtonnets magnétiques décrits au chapitre 7.

2.2 Les spécificités des différents rayonnements

La diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles sont tous deux des techniques de choix pour sonder les inhomogénéités d'un échantillon à l'échelle du nanomètre. Dans les deux cas, le rayonnement diffuse élastiquement aux petits angles (entre $0,1^\circ$ et 10°) avec une longueur d'onde de 1 à 10 Å. Ces deux rayonnements diffusent sur les obstacles qu'ils rencontrent et en cela sont tout à fait analogues : les mêmes lois de la diffusion s'appliquent quelle que soit la nature physique de l'onde. Toutefois, les neutrons et les rayons X n'ont pas les mêmes propriétés d'interaction rayonnement-matière et donc ne voient pas les mêmes obstacles :

- les neutrons interagissent par interaction forte avec les noyaux atomiques, et sont sensibles à la densité de longueur de diffusion de chaque noyau atomique j ,

notée⁶ b_j , que l'on relie à sa section efficace⁷ σ_j .

- les rayons X interagissent par interaction électromagnétique avec les électrons des atomes, et sont donc sensibles à la densité électronique, directement relié au numéro atomique Z de chaque élément. La longueur de diffusion de chaque atome est alors $b_j = Z_j b_{e^-}$, où $b_{e^-} = 0,282 \cdot 10^{-12} \text{cm}$ est la longueur de diffusion de l'interaction « rayon X-électron ».

Pour chaque espèce chimique α , on calcule un terme de densité de longueur de diffusion ρ_α , propre à la nature du rayonnement choisi. L'onde incidente sera finalement diffusée par les inhomogénéités de contraste $(\Delta\rho)^2$ du milieu.

Les spécificités des neutrons

La diffusion de neutrons aux petits angles⁸ (DNPA) utilise des neutrons non-relativistes thermalisés à 20K de longueur d'onde associée $\lambda = h/mv$ que l'on sélectionne avec un collimateur à temps de vol et selon les besoins de l'expérience, entre 4 et 20 Å.

Le choix d'utiliser les neutrons présente le gros avantage de pouvoir jouer sur la variation de contraste par mélange isotopique. La densité de longueur de diffusion de l'eau légère H_2O ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = -0,56 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$) est très différente de celle de l'eau lourde D_2O ($\rho_{\text{D}_2\text{O}} = +6,34 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$). Lorsque l'on étudie un complexe formé de deux espèces chimiques, on peut avoir besoin de ne voir que l'une des deux espèces chimiques. C'est ce que l'on parvient à faire avec un mélange « eau lourde + eau légère » d'indice intermédiaire, ajusté sur l'indice de l'espèce que l'on souhaite rendre invisible [21]. Ce matching d'indice constitue le point fort des neutrons, et tire son intérêt de la grande variation de contraste entre deux isotopes, ce qui n'est pas le cas pour les rayons X.

Toutefois, il faut être vigilant : les neutrons, par leur spins, sont sensibles à l'aimantation des matériaux, et diffusent également avec une petite contribution magnétique qui peut être exploitée pour des mesures d'aimantation. Lorsqu'au contraire cette diffusion magnétique est indésirable, on doit veiller à la rendre négligeable, notamment en augmentant le contraste nucléaire. En particulier, la contribution magnétique ici indésirable des NPM est faible dans H_2O mais prédomine dans D_2O [129, 225] !

Dû à sa très faible interaction, le faisceau de neutrons a également l'avantage de ne pas abîmer les échantillons, même organiques, et dans le pire des cas ceux-ci peuvent être légèrement activés radioactivement, mais sans risque de dénaturation par irradiation.

Enfin, les neutrons sont difficiles à produire en grand nombre et nécessitent l'utilisation d'un réacteur nucléaire dédié à la recherche pour des solutions diluées de ferrofluides ($\phi < 1\%$). Même dans ces conditions, les acquisitions de spectre nécessitent souvent de 30 minutes jusqu'à plusieurs heures (réacteur Orphée, LLB, CEA-Saclay).

6. b_j correspond au paramètre d'impact de la collision neutron-noyau j .

7. à cause de leur spin, les neutrons sont également sensibles à l'aimantation du milieu, à l'origine d'une section efficace magnétique σ^M du matériau, décrite quantitativement pour un ferrofluide dans [129, 225]

8. en anglais : Small-Angle Neutron Scattering, i.e. "SANS"

La ligne PAXY (LLB - Saclay)

Nous avons effectué nos mesures de diffusion de neutrons sur la ligne PAXY au laboratoire Léon Brillouin (LLB) sur le site du CEA à Saclay (montage décrit sur la figure 3.5). Nous avons utilisé un faisceau collimaté de neutron centré sur $\lambda = 6 \text{ \AA}$. Les neutrons diffusés sont captés par un détecteur 2D BF_3 de $64 \times 64 \text{ cm}^2$ (constitué de 15500 cellules de $5 \times 5 \text{ mm}$ chacune) situé à une distance ajustable entre 1 et 7 m. Dans ces conditions, l'acquisition d'un spectre prend entre 1h et 2h par échantillon, selon le choix de la concentration des échantillons, leur nature et la gamme de q sondée (i.e. la distance au détecteur). Ce montage mesure une intensité $I(\vec{q})$ en échelle absolue correctement dimensionnée en cm^{-1} . Nous avons utilisé deux configurations correspondant à deux gammes de vecteur de diffusion q (exprimé en \AA^{-1}) :

- à 1,2m : $0,045 < q < 0,3$
- à 6,8m : $0,008 < q < 0,056$

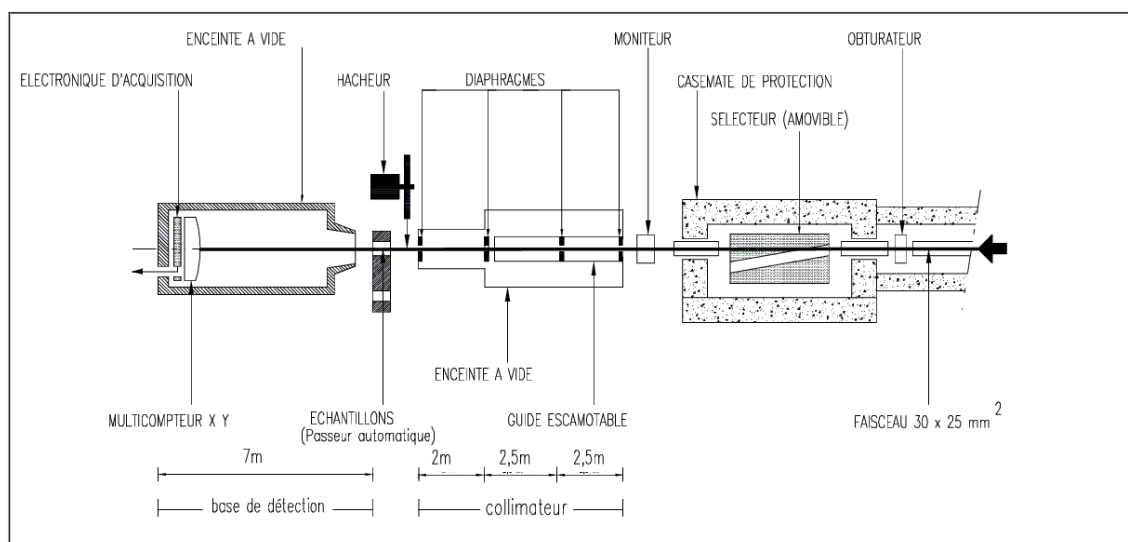


FIGURE 3.5 – Représentation du spectromètre PAXY de diffusion de neutrons aux petits angles, au laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA - Saclay). Le faisceau de neutron est d'abord sélectionné en énergie par le sélecteur (ou « chopper »), puis le faisceau est collimaté par une série de diaphragmes, avant d'être envoyé sur l'échantillon. Les neutrons sont détectés par un multicompoteur XY proportionnel à BF_3 , situé dans une enceinte à vide à une distance ajustable entre 1 et 7 mètres

Pour améliorer le contraste des nanoparticules (maghémite : $\rho = 6,97 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, ferrite de cobalt : $\rho = 6,74 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), on préfère utiliser ici l'eau légère comme solvant (cf fig. 3.6). Rappelons que l'utilisation d'eau lourde pure ne suffit pas à réaliser un matching total des nanoparticules magnétiques utilisées, dans lequel le signal magnétique (indésirable) prédomine. Un tel matching est par contre possible pour des chaînes de polymères, à une concentration en eau lourde pour laquelle la contribution magnétique de la maghémite est suffisamment faible pour être négligée.

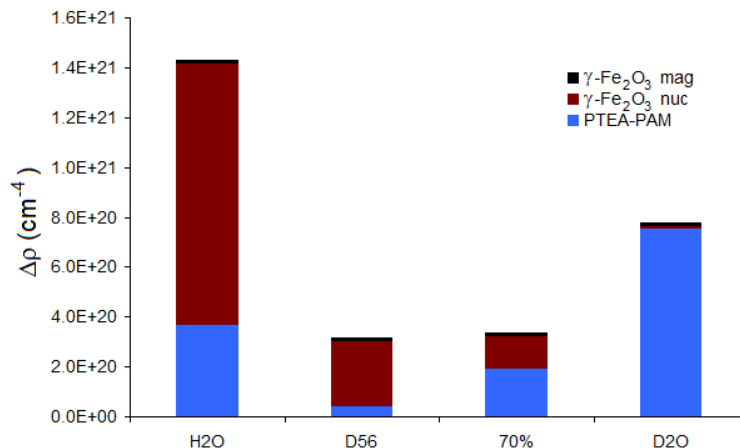


FIGURE 3.6 – Représentation des différentes contributions au signal total diffusé par un échantillon contenant de la maghémite et du PTEA_{11k-b}-PAM_{30k} en égale proportion massique ($X = 1$).

Le traitement des spectres Pour accéder au spectre de diffusion cohérente de l'échantillon, il faut soustraire la diffusion incohérente de l'eau ainsi que la contribution de la cellule contenant l'échantillon, ici liquide. La cellule de mesure est en quartz amorphe et son épaisseur e est bien calibrée. Par une mesure préalable de l'intensité diffusée par une cellule vide (CV), celle d'une cellule remplie d'eau, ainsi que l'intensité du faisceau transmis en l'absence d'échantillon (pour pouvoir calculer la transmission T), on est capable d'effectuer le traitement de données suivant, appliqué sur tous les spectres bruts acquis sur PAXY :

$$I_{NP}(q) = \frac{\frac{I_{ech}(q)}{T_{ech} e} - \frac{I_{CV}(q)}{T_{CV} e}}{\frac{I_{eau}(q)}{T_{eau} e} - \frac{I_{CV}(q)}{T_{CV} e}} \quad (3.50)$$

Les spécificités des rayons X

La diffusion de rayons X aux petits angles⁹ (DXPA) peut être obtenue sur des montages de laboratoire, mais le recours à un rayonnement synchrotron est nécessaire pour avoir un signal suffisamment important, bien maîtrisé et dans une large gamme de vecteur de diffusion. Le signal de DXPA est surtout dû à la diffusion des atomes lourds, donc dans notre cas aux nanoparticules de ferrite, les polymères étant très peu contrastés.

Les rayons X obtenus par une source synchrotron nécessitent alors un temps d'acquisition bien plus court que pour les neutrons, jusqu'à moins d'une seconde, ce qui donne un avantage évident comme la possibilité d'étudier un plus grand nombre d'échantillons, mais surtout d'analyser une famille d'échantillons en faisant varier un paramètre de contrôle pertinent, ou même d'effectuer des acquisitions « quasi-instantanées » pour suivre la cinétique d'une réaction résolue à la seconde.

Par contre, l'intense interaction photon-électron peut sérieusement abîmer les liaisons chimiques plus fragiles et en particulier détériorer les échantillons organiques.

9. en anglais : Small-Angle X-Ray Scattering, i.e. "SAXS"

Le contraste perçu par les rayons X dépend alors aussi de l'énergie des photons. De plus, le couplage photon-électron dépend de l'énergie du photon X, et varie très fortement au voisinage d'un seuil d'absorption du matériau, entraînant une absorption importante que l'on évitera en travaillant un peu en-dessous ou très au-dessus du seuil. C'est le cas pour les ferrites qui absorbent les rayons X à 8 keV, énergie à laquelle l'installation ID2 à l'ESRF est en temps normal optimisée.

Enfin, notons que les rayons X ne sont pas sensibles à la nature magnétique des particules, ce qui pour nous constitue un avantage supplémentaire.

La ligne ID2 de l'ESRF

Nous avons utilisé la ligne de diffusion de rayons X aux petits angles *ID2* du *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) de Grenoble. Il s'agit d'une ligne de haute brillance permettant d'effectuer des mesures de diffusion à deux dimensions sur une large gamme de vecteurs de diffusion ($0,001 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$). Quelques secondes par échantillon suffisent en général pour avoir un spectre statistiquement acceptable. Le détecteur est un capteur FReLoN Kodak CCD de $100 \times 100 \text{ mm}^2$ (constitué de 1024×1024 cellules d'environ $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$ chacune) situé à une distance ajustable entre 1,5 et 10 m. La section du faisceau de rayons X est de $200 \times 400 \text{ }\mu\text{m}^2$ avec une divergence de $20 \text{ }\mu\text{rad}$ et $40 \text{ }\mu\text{rad}$ (respectivement verticalement et horizontalement). Le volume d'échantillon sondé est donc de $V_d = eS \approx 0,36 \text{ mm}^3$ pour nos cellules ($e = 1,8 \text{ mm}$). Un schéma de la ligne ID2 est représenté sur la fig. 3.7. Ce dispositif est réglé en échelle absolue, c'est-à-dire que l'intensité mesurée $I(\vec{q})$ est correctement dimensionnée en cm^{-1} , ce qui n'est pas le cas de la plupart des montages de diffusion de rayonnements de laboratoire. Nous avons utilisé des rayons X de 12 keV, i.e. de longueur d'onde $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$, et trois configurations correspondant à trois gammes de vecteur de diffusion q (exprimé en \AA^{-1}) :

- à 1,5 m : $0,007 < q < 0,3$;
- à 5 m : $0,002 < q < 0,1$;
- à 10 m : $0,0008 < q < 0,045$

Le traitement des spectres Les spectres brut acquis sur ID2 sont déjà préalablement traités par un programme interne tenant compte de l'épaisseur e des cellules utilisées, si bien que le traitement des spectres est plus simples, en soustrayant simplement la contribution de l'eau et des parois de la cellule contenant l'échantillon. La cuve est formée d'un porte-échantillon comportant deux ouvertures laissant passer le faisceau, et qui sont chacune fermées par une fine pellicule de mica souple, espacées d'un joint d'épaisseur calibrée.

L'épaisseur de la cuve $e = 0,18 \text{ cm}$ est néanmoins mal maîtrisée en raison de la souplesse des films de mica, c'est pourquoi d'un échantillon à l'autre les spectres mesurés doivent parfois être corrigés par un coefficient multiplicatif proche de l'unité ($z^{\text{corr}} \sim 1$).

$$I_{\text{ech}} = z_{\text{ech}}^{\text{corr}} I_{\text{ech}}^{\text{brut}} - I_{\text{eau}}^{\text{brut}} \quad (3.51)$$

Lorsque les échantillons sédimentent avant la mesure, la fraction volumique en objets sur le trajet du faisceau de rayons X peut varier beaucoup plus significativement, et entraîner une variation proportionnelle en intensité diffusée (notamment si le faisceau passe par le flocc). Nous en tenons également compte par le coefficient correctif $z_{\text{ech}}^{\text{corr}}$,

déterminé lors du calcul du facteur de structure $S(q) = I(q)/I_{\text{FF}}(q)$, en imposant la condition $S(q \rightarrow \infty) = 1$.

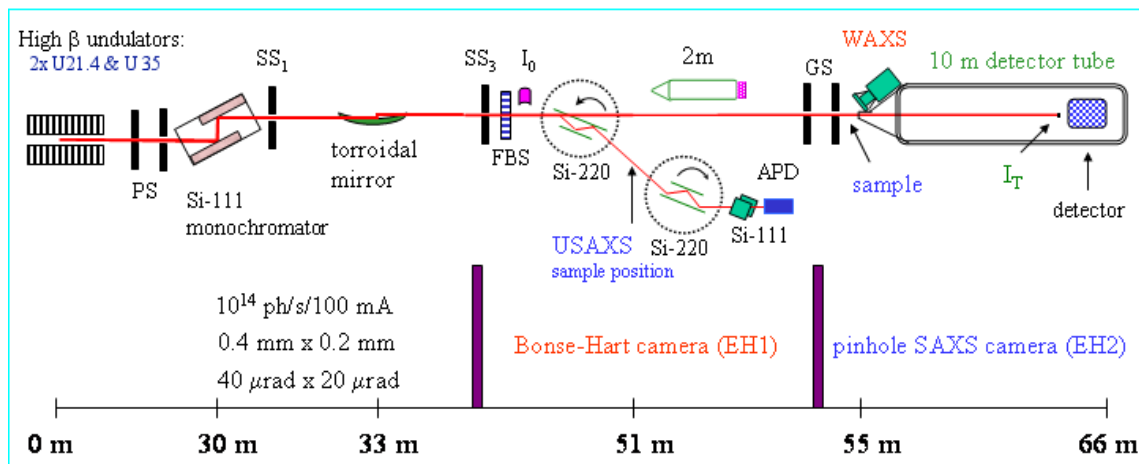


FIGURE 3.7 – Représentation du spectromètre ID02 de diffusion de rayons X aux petits angles, à l’ESRF (Grenoble). Les électrons de l’anneau de stockage sont accélérés par des arrangements périodiques d’aimants (onduleurs), à l’origine d’un rayonnement synchrotron renforcé dans certaines raies par des interférences constructives. Le faisceau de rayons X ainsi généré est monochromatisé en sélectionnant une raie par réflexion sur un cristal de silicium puis un miroir toroïdal. La collimation du faisceau est répétée régulièrement entre chacune de ces étapes avant d’être dirigée sur l’échantillon. Les rayons X diffusés par celui-ci sont détectés par un capteur CCD XY situé dans une enceinte à vide à une distance ajustable entre 1,5 et 10 mètres

2.3 Les propriétés de contraste des espèces chimiques utilisées

Les propriétés de contraste des différentes espèces chimiques utilisées dans nos échantillon sont regroupées dans le tableau 3.1.

3 Les propriétés physiques, optiques et magnétiques

Les objets magnétiques que l’on considère dans ce travail présentent des comportements spécifiques tant à l’équilibre sous l’effet d’un champ (aimantation, orientation sous champ), que dans leur réponse dynamique par l’application, la réorientation ou la coupure soudaine d’un champ magnétique, ou uniquement sous l’effet des fluctuations browniennes du bain thermique.

Nous présenterons dans un premier temps les techniques expérimentales sondant les propriétés à l’équilibre des suspensions d’objets magnétiques, par des mesures statiques d’aimantation et de biréfringence magnéto-induite, reliées aux paramètres d’ordre S_1 et S_2 introduites au chapitre 1.

Nous poursuivrons par la présentation des techniques dynamiques, comme la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la relaxation de biréfringence et la re-

espèce chimique		neutrons			rayons X		
Nom	v_0 (\AA^3)	b_N	ρ_N	$(\rho_N - \rho_{H_2O})^2$	b_X	ρ_X	$(\rho_X - \rho_{H_2O})^2$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	52,11	3,63	+6,97	56,7	21,43	41,1	1005
($\Delta\rho^2$ magnétique)		–	–	0,792	–	–	–
CoFe_2O_4	73,7	4,46	+6,06	43,8	31,3	42,5	1093
($\Delta\rho^2$ magnétique)		–	–	1,003	–	–	–
MS-PTEA ⁰	358	3,58	+1,00	2,44	40,6	11,4	3,70
PAM	105	1,64	+1,56	4,5	10,7	10,2	0,60
PAA	114	1,66	+1,46	4,06	10,7	9,4	0,00
H ₂ O	29,9	–0,168	–0,56	0	2,82	9,43	0
D ₂ O	30,2	1,915	+6,38	47,6	2,82	9,34	0,01

TABLE 3.1 – Propriétés de contraste des différentes espèces chimiques utilisées, classées par type de rayonnement (neutrons et rayons X). Système d’unité : v_0 en \AA^3 ; b en 10^{-12}cm ; ρ en 10^{10}cm^{-2} ; $\Delta\rho^2 = (\rho - \rho_{H_2O})$ en 10^{20}cm^{-4} . Les $\Delta\rho^2$ magnétiques sont calculées pour les valeurs d’aimantation à saturation des matériaux massifs : $M_s = 375\text{ kA/m}$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ; $M_s = 422\text{ kA/m}$ (CoFe_2O_4).

laxation orientationnelle sous champ d’objets individuels, observée en microscopie optique. Ces mesures dynamiques permettent d’accéder à des temps caractéristiques d’évolution ou de réorganisation du système, qui sont reliés à la morphologie ou à la susceptibilité magnétique de ces objets.

3.1 La magnétométrie

L’aimantation d’un matériau magnétique en fonction du champ appliqué permet non-seulement de connaître les propriétés magnétiques de l’échantillon, mais également, au travers d’un modèle supposé valable, d’en déduire des grandeurs comme la taille des particules colloïdales magnétiques, leur polydispersité, et l’aimantation à saturation de ce matériau. Sur des échantillons gelés à $T=200\text{ K}$ sous champ, la mise en évidence d’une aimantation à champ nul pourrait mettre en évidence une éventuelle aimantation rémanente des objets.

Le principe physique de la mesure

Les mesures sont effectuées soit avec un magnétomètre vibrant, ou VSM (“Vibrating Sample Magnetometer”) pour les échantillons de ferrofluides de fraction volumique $\phi > 1\%$ à température ambiante [283, 284], soit avec un SQUID¹⁰ pour les échantillons très peu concentrés en matériau magnétique ($\phi > 0.01\%$), et mesurés à basse température ou à l’ambiante.

Le principe de la mesure est dans les deux cas d’appliquer un champ magnétique statique et homogène H_{ext} sur un petit échantillon de volume V qui acquiert l’aimantation $M(H_{\text{ext}})$, puis de déplacer cet échantillon aimanté dans une petite bobine conductrice où apparaît un courant induit proportionnel à l’aimantation $M(H_{\text{ext}})$ de l’échantillon.

10. de l’anglais, *Superconducting Quantum Interference Device*

Mesures au VSM : Un échantillon étalon d'aimantation connue est utilisée pour calibrer le magnéto-mètre vibrant, et l'échantillon étudié doit alors avoir les mêmes dimensions extérieures et le même volume V que l'étalon. Un mauvais remplissage de la cellule contenant l'échantillon est donc source d'erreur dans la mesure. Le magnéto-mètre vibrant, aussi appelé parfois *foner*¹¹, utilise un oscillateur mécanique ($f \sim 200$ Hz) pour déplacer l'échantillon entre les bobines de détections, et le courant de détection est analysé au moyen d'une détection synchrone (Lock-In Amplifier) calée sur la même fréquence f . Le foner utilisé permet une mesure de l'aimantation jusqu'à un champ maximum de $H_{\max} = 760$ kA/m.

Mesures au SQUID : Dans le cas de la magnétométrie SQUID, la bobine de détection est supraconductrice et utilise un effet quantique basé sur les propriétés des jonctions Josephson pour mesurer ce courant avec une grande précision. Le SQUID procède par une mesure par extraction qui dure quelques dizaines de secondes et permet aisément des mesures en champ allant jusqu'à $H_{\max} = 3\,200$ kA/m, c'est-à-dire une induction de $B_{\max} = 4$ T. Cet outil sera utilisé pour étudier l'aimantation des agrégats peu concentrés jusqu'à saturation sous champ.

Le SQUID est également équipé d'un contrôle fin en température permettant de geler le solvant et de mesurer l'aimantation d'objets figés. Une orientation sous champ des objets magnétiques suivie d'un gel du solvant (l'eau) à 200 K permet de garder orientés des objets magnétiques en l'absence de champ. La mesure de l'aimantation dans ces conditions permet alors de mettre en évidence l'existence de rémanences (mesure en FC, ou "Field-cooled"). Nous utiliserons cette technique pour la détermination du paramètre d'ordre dipolaire S_1 de bâtonnets magnétiques ayant une éventuelle aimantation rémanente M_{rem} .

En pratique, le SQUID est un appareil très coûteux dont l'utilisation est mutualisée entre plusieurs laboratoires et son utilisation est réservée aux échantillons qui ne peuvent être analysés par VSM.

3.2 La biréfringence magnéto-induite

La biréfringence magnéto-induite est une technique développée au laboratoire permettant de sonder l'orientation d'objets magnétiques colloïdaux sous l'effet d'un champ magnétique. L'orientation totale ou partielle d'objets de forme même légèrement anisotrope contribue à modifier l'indice optique n_{susp} de la suspension dans les directions parallèle ($n_{\text{susp}}^{\parallel}$) et perpendiculaire (n_{susp}^{\perp}) au champ \vec{H} appliqué. Cette différence d'indice de réfraction entraîne un déphasage entre deux ondes lumineuses polarisées parallèlement et perpendiculairement au champ \vec{H} . La biréfringence Δn est définie comme $\Delta n = n_{\text{susp}}^{\parallel} - n_{\text{susp}}^{\perp}$, et le déphasage φ des deux ondes s'écrit comme

$$\varphi = \frac{2\pi \Delta n e}{\lambda_0} \quad (3.52)$$

avec λ_0 la longueur d'onde de la lumière dans le vide et e l'épaisseur de l'échantillon traversé.

11. du nom de son inventeur Simon Foner (1925-2007)

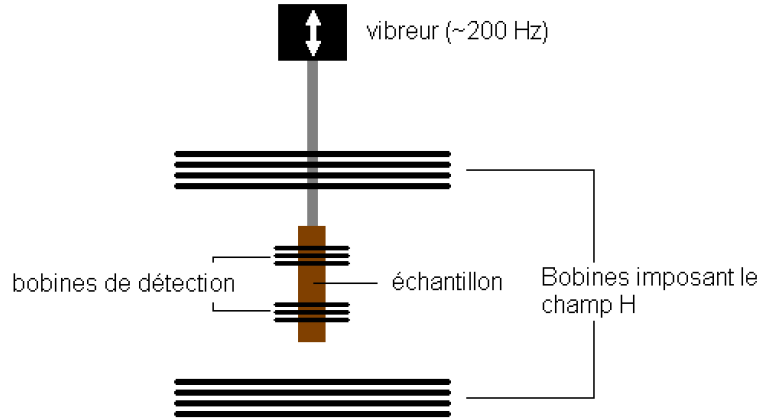


FIGURE 3.8 – Schéma de principe du magnéto-mètre vibrant utilisé pour la mesure d'aimantation des ferrofluides. Le principe du SQUID est analogue, avec des bobines de détection supraconductrices entre lesquelles l'échantillon est seulement déplacé une fois.

L'application progressive d'un champ magnétique \vec{H} conduit à l'apparition d'une biréfringence de l'échantillon $\Delta n(H)$ qui sature à forts champs et qui est proportionnelle au paramètre d'ordre « nématique » $S_2(H)$, défini comme la moyenne d'ensemble $S_2 = \langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \rangle$ et que l'on détaillera dans la partie 3.3. Connaissant la fraction volumique en particules, notée ϕ , on déduit de la valeur de $\Delta n(H)$ en champs forts la biréfringence spécifique des particules colloïdales $\delta n_0 = \Delta n / \phi$. Celle-ci est liée à la forme plus ou moins anisotrope des particules magnétiques et à leur propriétés magnétiques. On procède donc à la mesure statique de $\Delta n(H)$ à différentes valeurs de champ H pour avoir accès à l'évolution de $S_2(H)$ et à la biréfringence spécifique δn_0 .

Nous présentons ici le montage expérimental de biréfringence statique puis le cas modèle de la biréfringence d'un ferrofluide obéissant à une loi de Langevin de 2^e ordre¹².

Description du montage expérimental

Le montage expérimental de biréfringence statique a été mis au point au laboratoire [223], et un schéma en est présenté sur la figure 3.9. L'échantillon (S) est placé dans une cuve d'épaisseur e entre les deux pièces polaires d'un électro-aimant (EM, $H_{\max} \sim 800$ kA/m). On fait passer un faisceau laser He-Ne de faible puissance ($\lambda = 632.8$ nm, $P = 1$ mW) dans l'échantillon que l'on place entre polariseur (P) et analyseur (A), et l'on recueille la lumière transmise avec une photodiode (PD). On interpose un modulateur photoélastique (PEM) entre le polariseur et l'échantillon pour moduler à $f = 50$ kHz la phase du signal entre les deux directions perpendiculaires. Une détection synchrone (Lock-In Amplifier, LIA) compare le signal issu de la photodiode (PD) avec le signal de référence et extrait la composante à la même fréquence f . Le pilotage du champ magnétique \vec{H} et de la détection synchrone est

12. on parle de « fonction de Langevin de 2^e ordre » car elle décrit la statistique du polynôme de Legendre d'ordre 2 : $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$

assuré par un interfaçage programmé sous Labview[©].

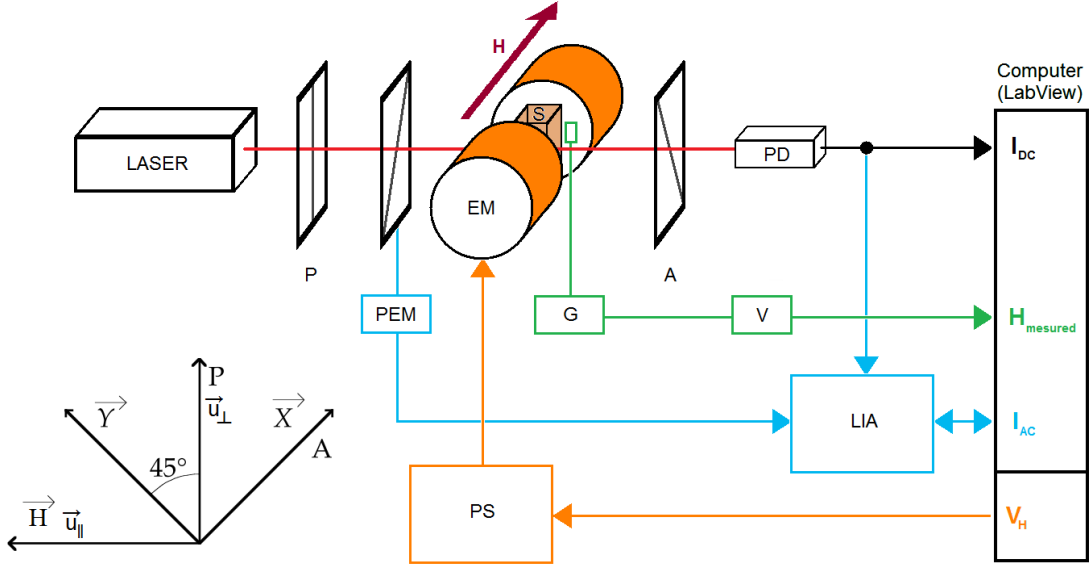


FIGURE 3.9 – Schéma du montage de mesure de la biréfringence statique des échantillons (le détail du montage est décrit p. 96).

Les orientations du champ magnétique $\vec{H} = H\vec{e}_H$, $\vec{e}_H = \vec{u}_{\parallel}$, du polariseur (P), de l'analyseur (A) et du modulateur photoélastique (PEM) sont définies comme dans l'insert de la figure 3.9.

Intéressons-nous au signal détecté par ce montage expérimental :

À la sortie du PEM, le champ électrique \vec{E} s'écrit comme :

$$\vec{E}_0 = \frac{E_0}{\sqrt{2}}(\vec{X} + \vec{Y}e^{i\delta}) \quad (3.53)$$

avec $\delta = a \sin(\omega t)$ et $\omega/2\pi = 50$ kHz.

À la sortie de l'échantillon, le champ électrique \vec{E} devient :

$$\vec{E}_H = \frac{E_0}{\sqrt{2}}(\sqrt{t_{\parallel}}(e^{i\delta} - 1)\vec{u}_{\parallel} + \sqrt{t_{\perp}}(e^{i\delta} + 1)e^{i\varphi}\vec{u}_{\perp}) \quad (3.54)$$

avec $\varphi = 2\pi\Delta n e/\lambda_0$ le déphasage entre les deux composantes E_{\parallel} et E_{\perp} , et t_{\parallel} et t_{\perp} les coefficients de transmission de l'échantillon dans la direction parallèle (respectivement perpendiculaire) à \vec{H} .

En sortie de l'analyseur (A), le champ électrique \vec{E} devient :

$$\vec{E}_A = \frac{E_0}{2}(\sqrt{t_{\parallel}}(1 - e^{i\delta}) + \sqrt{t_{\perp}}(1 + e^{i\delta})e^{i\varphi})\vec{X} \quad (3.55)$$

L'intensité mesurée par la photodiode est alors :

$$I = \frac{E_0^2}{2}[t_{\parallel}(1 - \cos \delta) + t_{\perp}(1 + \cos \delta) - 2\sqrt{t_{\parallel}t_{\perp}}\sin \varphi \sin \delta] \quad (3.56)$$

Finalement, en faisant intervenir la modulation $\delta = a \sin(\omega t)$, on peut réécrire l'intensité I comme :

$$I = \frac{E_0^2}{2} \left\{ \begin{aligned} & [(t_{\parallel} + t_{\perp}) + (t_{\perp} - t_{\parallel})J_0(a)] \\ & - 4\sqrt{t_{\parallel}t_{\perp}}J_1(a) \sin \varphi \sin(\omega t) \\ & + 2(t_{\perp} - t_{\parallel})J_2(a) \cos(2\omega t) \end{aligned} \right\} \quad (3.57)$$

L'intensité I est donc la somme d'un terme constant I_{DC} et de deux termes I_{ω} et $I_{2\omega}$, respectivement de pulsation ω qui est relié à la biréfringence Δn , et de pulsation 2ω qui est proportionnel au dichroïsme $\Delta t = t_{\perp} - t_{\parallel}$. Dans ce montage on s'intéresse essentiellement à I_{ω} , que l'on note I_{AC} par la suite. Avec notre interfaçage, nous pouvons accéder aux termes I_{ω} et $I_{2\omega}$ mais pas simultanément, aussi dans notre étude nous nous sommes limités au terme I_{ω} et donc à la biréfringence de l'échantillon car elle suffit à accéder au paramètre d'ordre $S_2(H)$ d'orientation sous champ qui nous intéresse. Les mesures de biréfringence statique sont également nécessaires pour vérifier que les mesures effectués en relaxation dynamique sont dans la gamme de champ où le sinus est linéarisable (cf. 3.5, p. 104).

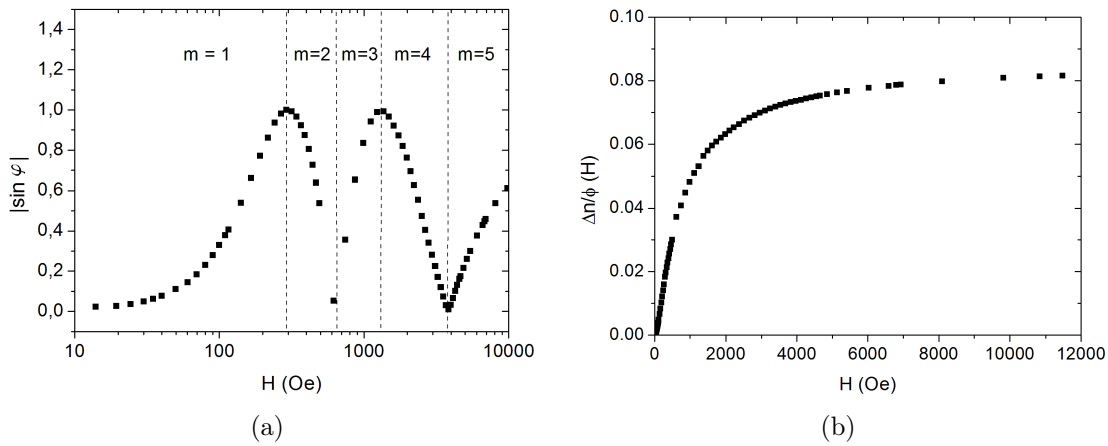


FIGURE 3.10 – Les deux étapes du traitement du signal pour la mesure de la biréfringence magnéto-induite des échantillons : en (a) l'intensité I_{ω} proportionnelle à $\sqrt{t_{\parallel}t_{\perp}}J_1(a) \sin \varphi$ et correspondant au terme I_{AC} détectée par la détection synchrone (éq. 3.57), et en (b) la biréfringence $\Delta n/\phi$ (H) après inversion des arches du sinus.

On accède à la biréfringence Δn de l'échantillon en inversant le $\sin \varphi$ qui, pour des raisons expérimentales, nous apparaît en valeur absolue :

$$\Delta n = \frac{\lambda_0}{2\pi e} \left[a(m)\pi + b(m)|A \sin(I_{\omega})| \right] \quad (3.58)$$

où les termes $a(m) = \frac{2m-1}{4} + \frac{(-1)^m}{4}$ et $b(m) = (-1)^{m+1}$ permettent d'inverser les arches du sinus aux ordres m au-delà de la première demi-arche $m = 1$. Un exemple de courbe $\Delta n/\phi$ en fonction du champ H est représenté sur la figure 3.10(b). L'inconvénient principal de cette mesure est que la phase φ n'est pas la seule susceptible de

Précisons pour finir que le dichroïsme linéaire entraînant une rotation et une ellipticité de l'onde transmise est négligeable vis-à-vis de la biréfringence dans ce domaine de longueur d'onde ($\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8 \text{ nm}$ soit $E_{\text{He-Ne}} = 1,95 \text{ eV}$), car on travaille suffisamment loin en dessous du seuil d'absorption des nanoparticules [259].

3.3 La diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les propriétés dynamiques de translation et de rotation du système sont étudiés à l'aide de trois techniques d'observations complémentaires : la diffusion dynamique de la lumière (DSL), la relaxation de la biréfringence magnéto-induite, et la réorientation sous champ observée en microscopie optique. La première mesure des temps caractéristiques moyennés de translation des particules colloïdales dispersées dans le solvant, la seconde mesure des temps caractéristiques moyennés de désorientation brownienne ou de réorientation sous champ, enfin la troisième permet de mesurer sur des objets individuels de taille micrométrique la dynamique de réorientation sous champ ou la réponse en champ tournant. Les temps caractéristiques mesurés permettent d'accéder à différentes grandeurs physiques dont la taille hydrodynamique des objets ou leur susceptibilité magnétique.

La diffusion dynamique de la lumière (en anglais *Dynamic Light Scattering*, ou DLS) exploite les fluctuations temporelles du spectre statique précédemment décrit. Ces fluctuations sont dues aux fluctuations d'indice n du milieu moyenné à l'échelle de q , le vecteur de diffusion auquel on sonde l'échantillon.

Les fluctuations d'indices entraînent à leur tour des fluctuations d'intensité de l'onde diffusée, que l'on analyse au moyen d'un auto-corrélateur, déterminant le temps caractéristique τ_r des fluctuations. Ce temps est ensuite relié au coefficient de diffusion de translation, noté D^{tr} , que la formule de Stokes-Einstein relie pour les dispersions diluées au rayon hydrodynamique R_H des particules colloïdales.

En pratique, on calcule la fonction d'auto-corrélation normalisée de l'intensité, notée $g^{(2)}(\tau)$ et définie comme :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle} \quad (3.59)$$

Dans dans certaines conditions de statistique gaussienne, elle s'écrit comme $g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2$ (relation de Siegert, où β idéalement égal à 1, est une constante ≤ 1 contenant les effets de cohérence spatiale incomplète du champ électrique \vec{E} de l'onde diffusée sur le détecteur). La fonction $g^{(1)}(\tau)$ correspond à la fonction d'auto-corrélation de l'amplitude de l'onde diffusée, et donc de la variation d'indice δn du milieu colloïdal sondé.

À partir de la fonction d'auto-corrélation $g^{(1)}(\tau)$, on évalue également la polydispersité de l'échantillon avec l'indice de polydispersité, noté PdI , qui quantifie l'écart au modèle exponentiel simple.

Le dispositif de mesure de la DLS

Les mesures de DLS ont été faites à l'aide de l'appareil commercial *NanoZS* conçu par Malvern Instruments Ltd. Le *NanoZS*[©] fonctionne avec un laser à $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ et un photomultiplicateur placé à grand angle ($\theta = 173^\circ$), donc pratiquement en

rétrodiffusion : cette configuration minimise la contribution des « grosses » poussières, car celles-ci diffusent principalement aux petits angles. De plus, les milieux très absorbants, de faible transmission, peuvent également être sondé grâce à cette configuration, car le faisceau ne traverse qu'une faible épaisseur dans l'échantillon. Enfin, notons que le fabricant du *NanoZS*[®] annonce une gamme d'utilisation de l'appareil pour la mesure de tailles comprises entre 0.6 nm et 6 μm .

Le modèle physique de l'analyse des fluctuations

Dans une suspension colloïdale à l'équilibre thermodynamique, les fluctuations locales d'indices de réfraction sont dues au mouvement brownien des particules, correspondant à une variation locale de leur concentration.

La lumière diffusée au cours du temps à un angle θ par ces inhomogénéités d'indices est notée $I(\theta, t)$ et est collectée par un photomultiplicateur qui est un détecteur très sensible à des temps très courts. L'angle θ correspond à un vecteur de diffusion \vec{q} défini dans les conditions quasi-élastiques (cf. éq. 3.6, p. 77) comme $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$, avec λ la longueur d'onde de la lumière incidente dans le milieu ($\lambda = \lambda_0/n_s$).

Les fluctuations du spectre $I(q, t)$ sont enregistrées sur un temps suffisamment long (10 à 20 séquences d'environ 30 secondes). À partir de ce signal on calcule la fonction d'auto-corrélation $g^{(1)}(\tau)$ qui décroît exponentiellement avec un temps caractéristique τ_{tr} (pour des particules monodisperses sans interaction). Pour des échantillons polydisperses, on développe en termes μ_n correspondant aux n^e moments de la distribution des temps de relaxations τ_i :

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau + \mu_2\tau^2 + \dots) \quad (3.60)$$

avec $\Gamma = 1/\tau_{tr}$ et $\mu_n = \langle (\tau^{-1} - \tau_{tr}^{-1})^n \rangle$ (développement de Pusey).

Pour un échantillon monodisperse en phase liquide, le temps de relaxation brownien τ_{tr} est relié à D^{tr} , le *coefficient de diffusion de translation* des particules, et le vecteur de diffusion q comme :

$$\frac{1}{\tau_{tr}} = D^{tr} q^2 \quad (3.61)$$

où D^{tr} est défini par la relation d'Einstein-Stokes pour une suspension infiniment diluée :

$$D^{tr} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (3.62)$$

avec $k_B T$ l'énergie thermique, η la viscosité du liquide porteur, et R_H le rayon hydrodynamique des particules.

On voit que R_H est proportionnel à τ_{tr} en combinant les deux précédentes équations, ce qui donne :

$$R_H = q^2 \frac{k_B T}{6\pi\eta} \tau_{tr} \quad (3.63)$$

Le rayon hydrodynamique R_H correspond au rayon de la particule colloïdale telle qu'elle apparaît par ses propriétés de frottement hydrodynamique dans le milieu porteur : s'il s'agit d'une particule composé d'un noyau dense entourée d'une couronne de polymère, le rayon hydrodynamique mesuré sera celui de l'ensemble

« noyau + couronne ». Enfin, pour des échantillons polydispersés en taille, le rayon R_H sera généralement plus grand car la section efficace (proportionnelle à R^6) privilégie fortement la contribution des plus grosses particules.

Les avantages et les limites de la DLS

La technique de mesure de taille par DLS suppose que le système est à l'équilibre thermodynamique : il faut donc veiller aux artefacts que causent les gradients de température, la sédimentation des gros objets, ou le passage d'une poussière.

On améliore la statistique du spectre de $I(t)$ en enregistrant 10 à 20 acquisitions de l'ordre de la minute, et en éliminant les spectres pathologiques.

Les échantillons doivent être transparents, suffisamment dilués pour éviter la multidiffusion des photons, et pour que le coefficient de diffusion D^{tr} , défini idéalement dans l'éq. 3.62 pour une concentration infiniment diluée, reste acceptable et ne soit pas entaché par des effets d'interaction entre particules trop proches.

Le signal mesuré en DLS est évidemment d'autant plus important que les facteurs déterminants de la diffusion statique (SLS) sont importants : la taille des particules, le contraste d'indice entre celui du liquide porteur et des particules, et le choix de l'angle de diffusion θ .

Cette technique peut également fournir une distribution de taille à partir de l'analyse de $g^{(2)}(\tau)$, avec des algorithmes plus complexes pour en extraire une distribution de taille des particules dite « en intensité », c'est-à-dire pondérée par leur contribution dans le spectre de diffusion $I(t)$. Il existe différents algorithmes, parmi lesquels la méthode des cumulants [285] ou de la transformée de Laplace inverse (algorithme CONTIN [286, 287]). Les distributions de tailles ainsi obtenues sont très sensibles au bruit, et il s'agit d'être très critique sur la distribution obtenue, notamment sur la largeur à mi-hauteur, qui est directement liée au choix de l'algorithme utilisé.

La distribution en intensité ainsi obtenue peut être convertie en une distribution en nombre à l'aide de la théorie de Mie, à condition que le modèle de Mie décrive convenablement les particules étudiées. Cela sous-entend que le rayon R des particules d'indice uniforme n_p , soit égal au rayon hydrodynamique R_H , ce qui n'est plus le cas si la particule a une structure « noyau-couronne ». Par ailleurs, le modèle de Mie suppose que les particules ne soient pas magnétiques, ce qui n'est pas le cas des nanoparticules étudiées.

Pour toutes ces raisons nous utiliserons surtout le diamètre hydrodynamique $d_H = 2R_H$ et l'indice de polydispersité, noté PdI et défini comme $PdI = \mu_2 \cdot \tau_{\text{tr}}^2$, qui montre l'écart au modèle exponentiel simple, pour caractériser nos échantillons.

3.4 La zétamétrie laser

La zétamétrie laser est une technique de diffusion de la lumière sous champ électrique. Elle permet de mesurer la mobilité sous champ des particules colloïdales en solution à partir d'une mesure de l'effet Doppler¹³ induit par la migration des

13. L'effet Doppler-Fizeau est le décalage entre la fréquence de l'onde émise et de l'onde reçue lorsque l'émetteur et le récepteur sont en mouvement l'un par rapport à l'autre ; il apparaît aussi lorsque l'onde se réfléchit sur un objet en mouvement par rapport à l'émetteur ou au récepteur.

particules lorsqu'un champ électrique \vec{E} est appliqué. Cette mobilité μ_e permet de déterminer le potentiel électrostatique effectif (appelé potentiel Zêta ζ) à la surface des particules colloïdales, et donc leur charge effective Z^{eff} en solution.

Mesure de la mobilité électrophorétique

À partir du décalage en fréquence, il est possible de calculer la vitesse de la particule, et sa mobilité électrophorétique apparente. Comme pour les mesures de DLS, nous avons utilisé le NanoZS de Malvern Instrument, fonctionnant également comme zétamètre. Celui-ci utilise un champ électrique alternatif à deux fréquences. Dans les conditions habituelles d'électrophorèse, les dynamiques d'établissement des mouvements des particules colloïdales et du flux électroosmotique¹⁴ étant différentes (plus rapide pour le colloïde) la mesure de la mobilité à basse fréquence permet de corriger celle obtenue à haute fréquence. On a ainsi accès à la mobilité propre μ_e du colloïde.

Comme pour la DLS, le système de détection de la lumière ne permet pas de travailler avec des solutions trop diluées car la lumière diffusée par les particules doit être suffisamment importante pour être mesurable (ici $5 \cdot 10^{-3}\%$), ni trop concentrées, car alors survient le problème de diffusion multiple. Pour minimiser ce problème, l'appareil fonctionne en rétrodiffusion en collectant la lumière diffusée à un angle de 173° comme pour la DLS. Enfin la conductivité de l'électrolyte ne doit pas être trop élevée pour respecter les approximations faites dans le reste du traitement du signal.

Lien entre mobilité électrophorétique et potentiel Zêta

La mobilité des particules colloïdales sous champ électrique est définie comme :

$$\vec{V} = \mu_e \vec{E} \quad (3.64)$$

La mobilité μ_e est définie par la charge apparente en faisant intervenir la relation d'Einstein :

$$\mu_e = \frac{D^{\text{tr}} |Z_i^{\text{eff}}| e}{k_B T} \quad (3.65)$$

La charge apparente Z_{eff} est généralement beaucoup plus faible que la charge structurale Z_{str} en raison de l'écrantage partiel de la charge par les contre-ions en solution. L'organisation de ces contre-ions est généralement décrite par un modèle de double-couche, comprenant une ou parfois deux couches de contre-ions condensés à la surface de la particule (la couche de Stern) et d'une couche diffuse de contre-ions (couche de Gouy-Chapman). Cette dernière admet un profil en exponentielle décroissante avec une longueur caractéristique, la longueur de Debye-Hückel notée κ^{-1} , caractérisant l'épaisseur de cette couche. La mesure du potentiel ζ est effectuée à la distance correspondant au plan de cisaillement hydrodynamique avec le fluide, approximé au potentiel de la couche de Stern, avec une erreur faible [288].

14. lorsque les parois de la cellule sont chargées en solution, des ions de charge opposée s'y condensent et sont entraînés par le champ \vec{E} appliqué, ce qui entraîne un courant de fluide appelé effet électro-osmotique.

Lorsque cette épaisseur est non-négligeable par rapport au rayon a de la particule colloïdale, les contre-ions de signe opposé à la particule contribuent à réduire la mobilité μ_e de celle-ci. Lorsque μ_e est assez faible ($\mu_e \leq 3 \cdot 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$), on a une proportionnalité entre μ_e et ζ [289] et l'on peut décrire cet effet à l'aide de la fonction de Henry $f(\kappa a)$ que l'on introduit comme

$$\mu_e = \frac{2}{3} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \right) f(\kappa a) \quad (3.66)$$

avec $\epsilon_0 \epsilon_r$ la permittivité diélectrique du solvant (l'eau) et η sa viscosité dynamique. la fonction de Henry admet alors les deux cas limites suivants :

$$f(\kappa a) = 1 \quad \text{pour } \kappa a \ll 10 \text{ (condition de Hückel)} \quad (3.67)$$

$$f(\kappa a) = \frac{3}{2} \quad \text{pour } \kappa a \gg 10 \text{ (condition de Schmoluchowski)} \quad (3.68)$$

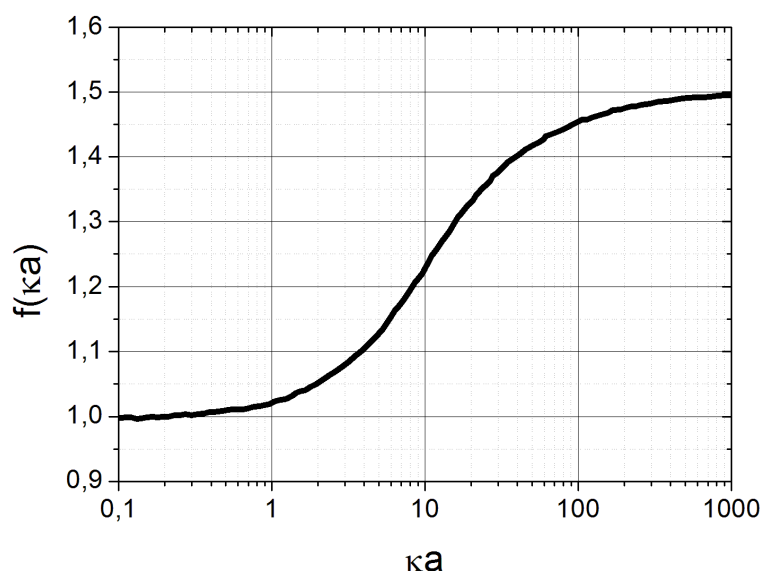


FIGURE 3.11 – Allure de la courbe $f(\kappa a)$ représentant la fonction de Henry en fonction du paramètre κa , tirée de [290].

Un indicateur de stabilité

Le potentiel Zêta est considéré généralement comme un bon indicateur de la stabilité des suspensions colloïdales. Si le potentiel Zêta de particules négatives ou bien positives est élevé, les répulsions (de double couche) entre particules sont suffisamment importantes pour éviter le rapprochement des particules, donc leur agrégation. Lorsque le potentiel Zêta est faible les particules peuvent s'agréger et flocculer, la suspension est alors déstabilisée. Le potentiel Zêta comme la charge effective sont donc des indicateurs de l'organisation de la double couche des particules et peuvent permettre de prédire l'amplitude des interactions entre particules.

3.5 Biréfringence dynamique en relaxation libre ou forcée

La mesure de la biréfringence dynamique, qu'elle soit observée lorsqu'elle est induite dans un échantillon sous l'application d'un champ magnétique, ou lorsqu'elle disparaît à la coupure du champ, renseigne sur le temps de relaxation de ces deux phénomènes, et permet d'accéder à certaines propriétés de l'échantillon.

Cette technique permet de mesurer la dynamique de rotation des particules magnétiques qui s'orientent sous l'application d'un champ magnétique, et de façon indirecte les paramètres qui gouvernent ces rotations (viscosité, taille des objets, couplage magnétique). Elle n'est donc applicable que sur des objets magnétiques en rotation libre, et elle permet de tester la réponse magnétique des objets en suspensions. Sa sensibilité permet de mesurer des tailles d'une dizaine de nanomètres jusqu'à quelques dizaines de microns, et est limitée pour les petits objets à la rapidité du dispositif pour appliquer et couper le champ, de l'électronique utilisée pour résoudre les temps courts ($t < 1 \mu\text{s}$), et pour les gros objets par leur sédimentation. On travaille avec des champs magnétiques faibles ($H \leq 100 \text{ Oe}$) et l'ordre de grandeur de la biréfringence induite est de $\Delta n \sim 10^{-5}$ mesurée sur des échantillons d'épaisseur 2 à 10 mm en limitant le déphasage à $\varphi \leq 0, 2$.

Dans un premier temps nous décrivons le montage par lequel nous avons mesurés ces temps de relaxations, puis nous présentons le modèle théorique permettant d'accéder à la biréfringence à partir du montage expérimental. Enfin, nous présenterons deux modèles théoriques permettant de relier les temps de relaxation d'apparition et de coupure du champ magnétique aux caractéristiques du système.

Description du montage expérimental

Le montage expérimental permettant d'effectuer les mesures de relaxation de biréfringence est schématisé sur la figure 3.12 : L'échantillon (S) est placé entre deux bobines en position de Helmholtz qui permettent d'appliquer un champ magnétique d'une centaine de gauss. L'échantillon est soumis à des pulses de champ magnétique grâce à deux bobines en configuration de Helmholtz et alimentées par un générateur de pulses. La biréfringence de l'échantillon est observée entre polariseur (P) et analyseur (A) disposés comme indiqué en insert, en y intercalant une lame quart-d'onde ($\lambda/4$), orientée avec son axe rapide ou lent perpendiculairement à (P). Celle-ci a pour effet de rajouter un déphasage de $\pi/2$ dans la composante perpendiculaire à (P), ce qui polarise circulairement l'onde transmise en l'absence de champ \vec{H} . Le signal de la photodiode I_{PD} est alors proportionnel à $1 \pm \sin \varphi$ (et non à $\sin^2 \varphi$ comme dans les montages simples sans lame quart-d'onde [291]), où φ est le déphasage (cf. 3.52 p. 95), ce qui permet de linéariser le sinus pour les faibles déphasages ($\varphi < 0, 2$)¹⁵.

Le dispositif a été conçu en deux exemplaires pour deux sources laser différentes, dans le visible (rouge) à 650 nm et dans l'infra-rouge (IR) à 1 024 nm : l'expérience montre que la biréfringence spécifique des nanoparticules est à peu près égale dans ces deux longueurs d'ondes, et que pour une longueur d'onde plus courte (le rouge) le déphasage $\varphi \sim \lambda^{-1}$ est plus grand, mais le signal détecté dépend aussi de l'absorption des échantillons. Si le montage à 650 nm convient tout à fait aux échantillons de

15. le signe devant le sinus $I_{PD} = 1 \pm \sin \varphi$ dépend du choix de l'axe rapide (+) ou lent (-) de la lame quart-d'onde qui est aligné à (P)

maghémite, il devient beaucoup moins efficace pour ceux à base de ferrite de cobalt, comme on le verra plus loin (p. 106). Celles-ci sont très adsorbantes dans le visible et beaucoup moins dans l'IR. Alors le second montage adapté à la source IR (avec notamment une lame quart-d'onde adaptée) s'avère nécessaire.

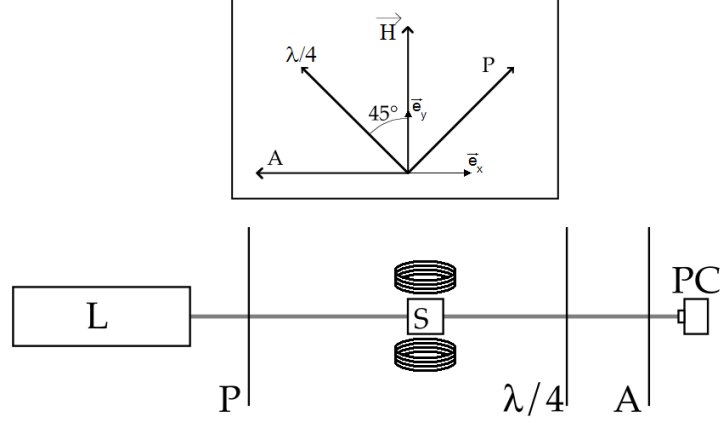


FIGURE 3.12 – Schéma du montage expérimental permettant de mesurer la relaxation de biréfringence dynamique des échantillons.

Intensité mesurée Intéressons-nous à l'expression du signal mesuré au niveau de la photodiode. À la sortie du polariseur (P), la composante du champ électrique de l'onde lumineuse s'écrit comme :

$$\vec{E}_P = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(kx - \omega t)} (\vec{e}_x + \vec{e}_y) \quad (3.69)$$

Puis l'échantillon biréfringent entraîne un déphasage φ entre les deux composantes en \vec{e}_x et \vec{e}_y du champ, ainsi qu'une absorption reliée à l'épaisseur de l'échantillon et à un terme d'atténuation selon la loi de Beer-Lambert, ce qui nous donne :

$$\vec{E}_H = \frac{E_0}{\sqrt{2}} e^{i(kx - \omega t)} (\sqrt{t_\perp} \vec{e}_x + \sqrt{t_\parallel} e^{i\varphi} \vec{e}_y) \quad (3.70)$$

avec t_\parallel et t_\perp les coefficients de transmission de l'échantillon dans les directions respectivement parallèle et perpendiculaire à \vec{H} . Sur son axe lent, la lame quart-d'onde augmente de $\pi/2$ le déphasage de la composante perpendiculaire à (P) :

$$\vec{E}_{\lambda/4} = \frac{E_0}{2} e^{i(kx - \omega t)} [(\sqrt{t_\perp} + \sqrt{t_\parallel} e^{i\varphi}) (\vec{e}_x + \vec{e}_y) + (\sqrt{t_\perp} - \sqrt{t_\parallel} e^{i\varphi}) e^{i\pi/2} (\vec{e}_x - \vec{e}_y)] \quad (3.71)$$

L'analyseur sélectionne la composante du champ \vec{E} selon la direction de \vec{e}_x , et l'on a :

$$\vec{E}_A = \frac{E_0}{2\sqrt{2}} e^{i(kx - \omega t)} [(\sqrt{t_\perp} + \sqrt{t_\parallel} e^{i\varphi}) + (\sqrt{t_\perp} - \sqrt{t_\parallel} e^{i\varphi}) e^{i\pi/2}] \vec{e}_x \quad (3.72)$$

Finalement, la photodiode est sensible à l'intensité lumineuse $I_{\text{PD}} = \vec{E}_A \cdot \vec{E}_A^*$:

$$I_{\text{PD}} = \frac{E_0^2}{4} [t_{\perp} + t_{\parallel} + 2\sqrt{t_{\perp}t_{\parallel}} \sin \varphi] \quad (3.73)$$

Si l'on néglige le dichroïsme, ce qui peut être justifié dans le rouge par les observations de Bentivegna et al. [259], on pose $t \approx t_{\perp} \approx t_{\parallel}$ et l'on retrouve $t \approx e^{-\alpha e}$ quel que soit le champ \vec{H} appliqué.

$$I_{\text{PD}} = \frac{E_0^2}{2} e^{-\alpha e} (1 + \sin \varphi) \quad (3.74)$$

Les mesures sont effectuées avec un oscilloscope Agilent interfacé sous LabView. À champ faible, la présence du terme constant dans l'équation 3.74 est largement plus grande que la partie variable en $\sin \varphi$, et l'observation directe sous oscilloscope ne permet pas d'observer avec précision la relaxation du terme variable. On interpose donc un décaleur de tension pour pouvoir accéder à la partie variable de $I_{\text{PD}}(t)$ sans s'encombrer de la majeure partie du signal constant.

Lorsque le déphasage $\varphi \leq 0, 2$, on peut considérer que le sinus est linéarisable, c'est-à-dire que l'on a $\sin \varphi \sim \varphi$. Puisque la biréfringence Δn est proportionnelle à φ , on déduit du profil de relaxation $I(t)$ mesuré, le signal normalisé de $\Delta n(t)/\Delta n_0$, avec Δn_0 la biréfringence de l'échantillon à $t = 0$, avant la relaxation.

Le signal de biréfringence est d'autant plus grand que l'épaisseur de l'échantillon e est grande, mais la présence du terme d'atténuation réduit le signal à grand e . L'optimum est atteint pour une valeur $e \sim \frac{1}{\alpha}$, où α est le coefficient d'atténuation, s'il s'agit d'une absorption sans diffusion (loi de Beer-Lambert). Ce terme est proportionnel à la fraction volumique : $\alpha = \alpha_0 \phi$, où α_0 pour des nanoparticules de maghémite de $d \sim 8$ nm est d'environ 3200 cm^{-1} à 633 nm et de 1500 cm^{-1} à 660 nm [253], ce qui en pratique nous permet de travailler avec des cuves d'épaisseurs $0,5$ mm pour $\phi \sim 1\%$, ou de 10 mm pour $\phi \sim 0,05\%$. En revanche la forte absorption de la ferrite de cobalt en lumière visible ($\alpha_0 = 24000 \text{ cm}^{-1}$ [292]) rend impossible toute mesure, c'est pourquoi nous avons mis au point un montage analogue en IR.

Les temps de relaxations libre et forcée

Le montage que nous venons de décrire permet d'observer les relaxations de biréfringence dans deux processus distincts :

- La relaxation libre : on sonde la dynamique de désorientation du système, lors d'une coupure soudaine d'une contrainte (le champ magnétique) ;
- La relaxation forcée : on sonde la dynamique d'orientation du système par l'application soudaine d'une contrainte (le champ magnétique).

Ces deux relaxations, représentés à titre d'exemple sur la figure 3.13, font intervenir des processus distincts et renseignent sur des propriétés différentes du système.

Temps de relaxation libre Le temps de relaxation libre de la biréfringence de l'échantillon correspond au temps de désorientation de la particule par diffusion brownienne. Il est relié au coefficient de diffusion brownien de rotation D^{rot} qui s'écrit comme :

$$D^{\text{rot}} = \frac{k_B T}{8\pi\eta R^3} \quad (3.75)$$

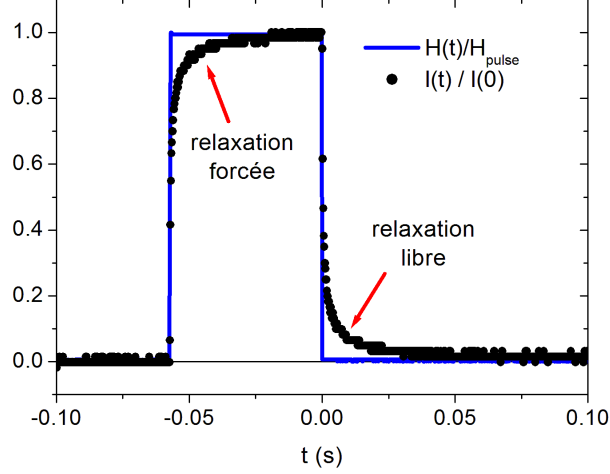


FIGURE 3.13 – Signal de biréfringence en régime dynamique sollicité par un pulse de champ magnétique H .

Le processus de désorientation par diffusion brownienne de rotation admet un temps caractéristique brownien τ_B^{rot} qui s'écrit comme $\tau_B^{\text{rot}} = 1/(2D^{\text{rot}})$, ce qui donne :

$$\tau_B^{\text{rot}} = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (3.76)$$

Le temps $\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}}$ au bout duquel le signal de biréfringence relaxe s'écrit lui comme $\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}} = \tau_B^{\text{rot}}/3$, ce qui entraîne finalement :

$$\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}} = \frac{\eta V_H}{k_B T} = \frac{\eta \pi d_H^3}{6 k_B T} \quad (3.77)$$

où $V_H = \pi d_H^3/6$ est le volume hydrodynamique de chaque particule en rotation libre dans un liquide de viscosité η .

En pratique la polydispersité des échantillons entraîne une distribution de temps de relaxation plus ou moins étalée, que l'on rend compte par une exponentielle étirée (τ, α) , ou éventuellement par la présence de deux temps de relaxations (τ_1, τ_2, A) :

$$\begin{aligned} I_1(t)/I(0) &= \exp(-(t/\tau)^\alpha) \\ I_2(t)/I(0) &= A \exp(-t/\tau_1) + (1 - A) \exp(-t/\tau_2) \end{aligned} \quad (3.78)$$

Ces effets de la polydispersité sont également valables pour la relaxation forcée. Dans le cas de la relaxation en exponentielle étirée, le temps de relaxation moyen s'écrit comme :

$$\bar{\tau} = \frac{\tau}{\alpha} \Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right) \quad (3.79)$$

où $\Gamma(x)$ est la fonction gamma d'Euler.

Un avantage particulier de cette technique sur la diffusion de la lumière est qu'elle est sensible à la diffusion de rotation des objets, ce qui ne nécessite pas un déplacement de l'objet sur de longues distances. Cette technique est donc moins gênée aux concentrations élevées pour des objets à peu près sphériques, et n'est pas seulement adaptée à sonder des milieux très dilués [293].

Temps de relaxation forcée Le temps de relaxation forcée de la biréfringence correspond quant à lui au temps d'établissement de la biréfringence lors de l'application soudaine d'un champ magnétique. Il est principalement lié au couple que le champ magnétique exerce sur la particule ($\vec{\mu} \times \vec{H}$) et qui s'oppose à la désorientation du dipôle par le bain thermique d'énergie $k_B T$. Sous champ fort ($\mu_0 \mu H \gg k_B T$), ce processus admet un temps de relaxation qui s'écrit :

$$\tau_{\text{mag}}^{\text{rot}} = \frac{\eta V_H}{\mu_0 \mu H} \quad (3.80)$$

où μ représente indifféremment le dipôle permanent de la particule magnétique ou le dipôle induit sous champ $\mu = \Delta\chi^m H$.

Pour un champ H quelconque, le temps de relaxation vers la position d'équilibre fait également intervenir le temps de relaxation brownien lorsqu'il est comparable au temps $\tau_{\text{mag}}^{\text{rot}}$. L'expression générale est alors de la forme :

$$\frac{1}{\tau_{\text{forcée}}^{\text{rot}}} = \frac{1}{\tau_{\text{mag}}^{\text{rot}}} + \frac{1}{\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}}} \quad (3.81)$$

Dans le cas des nanoparticules, on se place expérimentalement dans la limite $\mu_0 \mu H \leq k_B T$ (car $H \leq 100$ Oe), on a $\frac{\eta V_H}{k_B T} \leq \frac{\eta V}{\mu_0 \mu H}$ et le temps de montée est dominé par le temps brownien $\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}}$. Cependant, dans le cadre de gros objets magnétiques tels que les bâtonnets étudiés au chapitre 7, le temps Brownien est généralement largement plus long que $\tau_{\text{mag}}^{\text{bir}}$, et on a alors $\tau_{\text{forcée}}^{\text{bir}} \approx \tau_{\text{mag}}^{\text{bir}}$.

3.6 La dynamique orientationnelle sous champ étudiée en microscopie optique

La dynamique orientationnelle d'objets individuels magnétosensibles peut être directement observée en microscopie optique lorsque ces objets sont suffisamment gros (une dizaine de microns). C'est une méthode bien connue qui permet d'effectuer des mesures de microrhéologie en observant la réponse orientationnelle d'une sonde micrométrique immergée dans un fluide dont on cherche à caractériser les propriétés rhéologiques [294]. Pour les fluides à l'équilibre thermodynamique, en vertu du Théorème Fluctuation-Dissipation, les mesures de microrhéologie peuvent se faire soit en observant les fluctuations de la sonde, plus importantes et donc plus faciles à observer à mesure que celle-ci est petite, ou sans invoquer ce théorème en observant directement la réponse sous contrainte de la sonde, mais cela nécessite qu'elle soit manipulable, en translation ou en rotation, par exemple par un champ électrique, magnétique [65, 67], ou par un piège optique (pincés optiques) [295]. Dans notre cas, nous procéderons à des mesures de microrhéologie utilisant la rotation magnéto-induite des objets, dans un fluide de viscosité connue (l'eau). La réponse orientationnelle dépendra directement du couplage de l'objet au champ magnétique appliqué, et renseignera sur les propriétés magnétiques de celle-ci (comportement ferromagnétique ou paramagnétique, valeur du moment permanent $\vec{\mu}$ ou de la susceptibilité magnétique anisotrope $\Delta\chi^m$).

Description du montage expérimental

Nous avons effectué nos mesures sur deux montages équivalents, le premier à l'université de Riga (Lettonie) avec la collaboration de K. Ērglis et A. Cēbers et le second à Jussieu dans notre laboratoire.

Les deux montages sont techniquement équivalents : l'échantillon est déposé dans une cellule entre lame et lamelle séparée par une pellicule de scotch double-face d'environ 0,5 mm d'épaisseur. Il est ensuite observé sur une plate-forme de microscopie optique équipée d'un système de quatre bobines perpendiculaires deux-à-deux, fournissant un champ magnétique statique basculant de 90° ou un champ tournant, à partir d'un courant alternatif en créneaux ou sinusoïdal, en quadrature de phase.

Spécificité du montage de Riga : Ce montage est équipé de quatre bobines thermalisées par circulation d'eau, pouvant délivrer un champ magnétique de 0 à 100 Oe sur des fréquences de 0 à 5 Hz. Un champ tournant est obtenu en délivrant un courant sinusoïdal dans les bobines alimentées deux-à-deux en quadrature de phase, tandis qu'un champ statique basculant régulièrement de 90° est obtenu dans les mêmes conditions avec un courant en créneaux. L'observation des objets est faite avec un objectif $\times 40$ sur un microscope Zeiss Universal sur lequel on a monté une caméra vidéo JAI CVS3200 fonctionnant à 25 images par seconde [238]. Enfin l'orientation du champ appliqué est enregistré en parallèle pour chaque image. L'orientation des objets est ensuite extraite des films en utilisant le logiciel ImageJ¹⁶.

Spécificités du montage au PECSA : Dans ce montage [242], les quatre bobines (125 spires chacune, inductance $L = 2,5$ mH) sont munies de pièces polaires et permettent d'explorer des champs entre 25 et 800 Oe sans être thermalisées (l'inconvénient en est l'existence de champs rémanents parasites, gênants à champ faible). Les objets sont observées avec un microscope Leitz (Ortholux) avec un objectif $\times 20$ ou $\times 40$ reliés à une caméra CCD.

Mesure en basculement de champ

Le temps de relaxation sous champ τ_{mag} intervenant dans cette expérience est le même que celui introduit dans la relaxation de biréfringence forcée ($\tau_{\text{mag}} = \frac{\eta V_H}{\mu_0 \mu H}$ cf. 3.80 et 3.81), mais présente l'avantage d'être mesuré individuellement sur des objets isolés, dont la taille et la forme sont directement accessible à l'expérimentateur, sans effet de polydispersité. Des mesures de réorientation des objets fournissent donc les mêmes renseignements que la relaxation de biréfringence forcée, mais sur des objets plus grands, éventuellement sujets à sédimentation.

Le modèle théorique décrivant la réorientation d'objets sous champ a été exposé au chapitre 1 dans la partie 3.6.

Mesure en champ tournant

La mesure de la dynamique orientationnelle en champ tournant est une autre manière de sonder la dynamique sous champ des objets magnétiques, dans le domaine

16. <http://rsb.info.nih.gov/ij/>

fréquentiel. En effet, la rotation du champ magnétique entraîne celle de l'objet, déphasé d'un angle β_0 , tandis qu'à fréquence plus élevée, la rotation des objets décroche de celle du champ lorsque l'on dépasse une pulsation critique ω_c . Des mesures à différentes valeurs de champ magnétique H renseignent sur le cas ferromagnétique ou paramagnétique du système et permettent ensuite de relier ces deux grandeurs (β_0 et ω_c) au temps caractéristique τ_{mag} cité plus haut.

Le modèle théorique décrivant la dynamique orientationnelle d'objets en champ tournant a été exposé au chapitre 1 dans la partie 3.7.

Troisième partie
Résultats et discussion

Chapitre 4

Clusters de nanoparticules natives

Dans ce chapitre, des agrégats ou « clusters » de nanoparticules magnétiques natives sont produits en modifiant les conditions physico-chimiques de ferrofluides stables en milieu acide, sans l'utilisation de copolymère.

Nous présentons d'abord la préparation des échantillons en indiquant les paramètres expérimentaux que nous faisons varier. Nous nous intéressons en premier lieu à l'état macroscopique liquide ou gel des échantillons juste après leur préparation puis au bout d'un certain temps t_w de vieillissement. La structure locale des échantillons est sondée par diffusion de rayons X aux petits angles (DXPA) pour accéder à l'organisation spatiale des nanoparticules magnétiques (NPM) en clusters, ce qui permettra une discussion sur la transition sol-gel des NPM natives. Une observation en microscopie optique complétera cette description statique dans le cas des échantillons à l'état de gels.

Nous procéderons enfin à des mesures de relaxation de biréfringence magnéto-induite en champ faible pour sonder les propriétés dynamiques de ces échantillons, et décrire la cinétique de vieillissement des clusters et des gels formés.

1 Synthèse des clusters de nanoparticules natives

Les clusters de NPM sont obtenus à partir de ferrofluides acides tels qu'ils sont issus de la synthèse Massart, sans qu'ils aient subi de traitement de surface au citrate ou au PAA qui leur aurait assuré une stabilité colloïdale aux $\text{pH} \geq 4$. Au contraire, la stabilité des nanoparticules natives est très sensible au pH comme à d'autres paramètres physico-chimiques qui interviennent dans le potentiel d'interaction moyen entre NPM, et leur diagramme de phase demeure méconnu. En modifiant convenablement ces paramètres, nous cherchons ici à initialiser l'agrégation des NPM en clusters sans induire la précipitation des NPM en un floc [104]. Après avoir rappelé ces paramètres-clés, nous verrons la procédure suivie pour préparer des échantillons avec les paramètres physico-chimiques recherchés.

1.1 Paramètres expérimentaux de la synthèse

Nous avons vu au chapitre 1 l'expression des différentes interactions attractives et répulsives auxquelles sont sujettes les NPM en suspension dans un ferrofluide. La qualité de leur stabilité colloïdale résulte d'un équilibre plus ou moins favorable de

ces interactions, lesquelles sont pilotées par des paramètres internes parfois difficilement accessibles expérimentalement.

Pour comprendre au mieux l'influence de ces derniers, nous avons tenté de les faire varier de façon indépendante en modifiant différents paramètres expérimentaux. Pour les échantillons préparés, nous avons donc fait varier :

1. la taille des NPM : nous avons utilisé trois tailles de particules, auxquelles on se référera comme les petites (P), les moyennes (M) et les grandes (G). Par ailleurs, le moment magnétique dipolaire $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ varie aussi avec la taille (comme d^3), et l'anisotropie magnétique E_a des grains varie comme d^2 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou d^3 (CoFe_2O_4) ;
2. la nature des NPM : en utilisant deux types de ferrites ferrimagnétiques, la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la ferrite de cobalt (CoFe_2O_4), on modifie la rigidité des moments magnétiques $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ via l'énergie d'anisotropie E_a , et l'intensité des interactions de van der Waals, via les constantes de Hamaker associées ;
3. la force ionique I_{ion} du milieu, augmentée par ajout de TMA NO_3 , qui modifie la longueur caractéristique de Debye-Hückel κ^{-1} des répulsions électrostatiques entre particules ;
4. le pH de la suspension, modifiant le nombre de charges structurales Z^{str} à la surface des nanoparticules et qui modifie aussi faiblement l'écrantage.

La fraction volumique ϕ en NPM dans les échantillons est volontairement maintenue à peu près constante pour pouvoir comparer l'influence des paramètres précédents en les découplant d'effets liés à la dilution.

1.2 Préparation des échantillons

Pour pouvoir explorer la formation des clusters de NPM en fonction des paramètres expérimentaux exposés ci-dessus, nous avons utilisé les ferrofluides de maghémite et de ferrite de cobalt décrits dans le tableau 2.1 p. 66.

Nous avons d'abord préparé ces ferrofluides à $\text{pH} \approx 2$ et $\text{pH} \approx 3$ à très faible force ionique, conditions pour lesquelles la stabilité colloïdale est très bonne. Pour cette première étape, le ferrofluide a été dialysé en étant placé dans des boudins de dialyse (taille de pore 12kDa-14kDa¹) plongés dans une solution d'acide nitrique HNO_3 imposant le pH de l'échantillon. La force ionique du milieu est alors imposée par les ions $[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] = 10^{-\text{pH}}$ soit $I_{\text{ion}} \approx 10^{-2}$ M. Le tableau 4.1 résume les valeurs de pH et de force ionique I_{ion} des échantillons avant l'ajout de sel, ainsi que leur fraction volumique en NPM. La figure 4.1 permet de se représenter la dispersion en fraction volumique ϕ et pH entre les différents échantillons sans ajout de sel.

Ensuite, pour obtenir des échantillons à force ionique plus élevée, nous avons ajouté du nitrate de tetraméthylammonium (TMA NO_3) directement sous forme de poudre dans le ferrofluide, sans ajout de solvant, pour que la variation de fraction volumique ϕ en nanoparticules soit négligeable quel que soit l'ajout de sel. Les échantillons sont alors exposés trois minutes aux ultrasons. Pour les études de vieillissement, l'âge t_w (w pour *waiting time*) des préparations est compté à partir de ce moment. De plus, la fraction volumique ϕ en nanoparticules n'évolue pas significativement dans les échantillons sur des temps longs ($t_w \leq 10^2$ jours).

1. le kiloDalton (kDa) correspond à une masse molaire de 1 kg.mol^{-1} .

Nom NPM	Nom (labo)	pH \approx 2	I_{ion} (mM)	ϕ_{NP}	pH \approx 3	I_{ion} (mM)	ϕ_{NP}
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (P)	D48-S1	2,12	7,6	1,4	2,55	2,8	1,46
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M)	D72-S2	2,08	8,3	1,48	2,8	1,6	1,42
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (G)	D61-C1C	2,18	6,6	2,01	2,52	3,0	1,75
CoFe_2O_4 (P)	CoD35-S1S	2,1	7,9	1,68	2,8	1,6	1,73
CoFe_2O_4 (G)	CoD35-C1	2,35	4,5	1,75	2,82	1,5	1,77

TABLE 4.1 – Caractéristiques physico-chimiques (pH, $I_{\text{ion}} = 10^{-\text{pH}}$, et ϕ_{NP}) des échantillons avant l'ajout de sel ($[\text{TMA NO}_3] = 0$ M).

La force ionique du milieu étant définie par l'équation 1.7, on recalcule I_{ion} à partir de la concentration en sel ajouté $I_{\text{sel}} = [\text{TMA NO}_3]$ et du pH imposé par l'acide $[\text{HNO}_3]$ comme :

$$I_{\text{ion}} = [\text{TMA NO}_3] + 10^{-\text{pH}} \quad (4.1)$$

Les échantillons à pH différents ont donc inévitablement une force ionique I_{ion} différente à bas pH lorsque très peu de sel est ajouté.

Bien que seul du sel TMA NO_3 soit ajouté dans les préparations à pH donné, le pH est systématiquement mesuré dans les échantillons après chaque ajout de sel, et la force ionique du milieu est déduite de l'expression 4.1. Ces mesures sont reportées plus loin sur la figure 4.2.

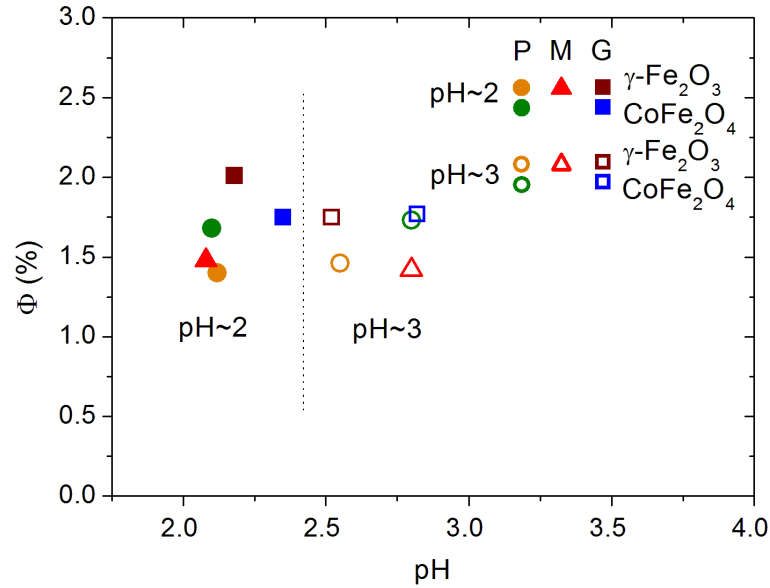


FIGURE 4.1 – Fraction volumique ϕ en NPM dans les échantillons étudiés, en fonction du pH (avant ajout de sel).

2 Propriétés macroscopiques des dispersions

Les dispersions de NPM natives présentent macroscopiquement une transition sol-gel dans certaines conditions physico-chimiques [104, 144, 146]. Cette transition

s'est avérée dépendante de l'âge t_w des échantillons, le seuil sol-gel dans un diagramme de phase $I_{\text{ion}}-\text{pH}$ évoluant lentement au cours du temps. Nous décrivons ici successivement les diagrammes sol-gel des échantillons à âge nul puis leur évolution avec le vieillissement des préparations.

2.1 Transition sol-gel des échantillons à $t_w = 0$

Les échantillons de nanoparticules magnétiques natives préparés ici présentent un comportement liquide ou gel juste après leur préparation ($t_w = 0$). Cet aspect a été reporté sur la figure 4.2 pour tous les échantillons en fonction du pH et de la force ionique I_{ion} .

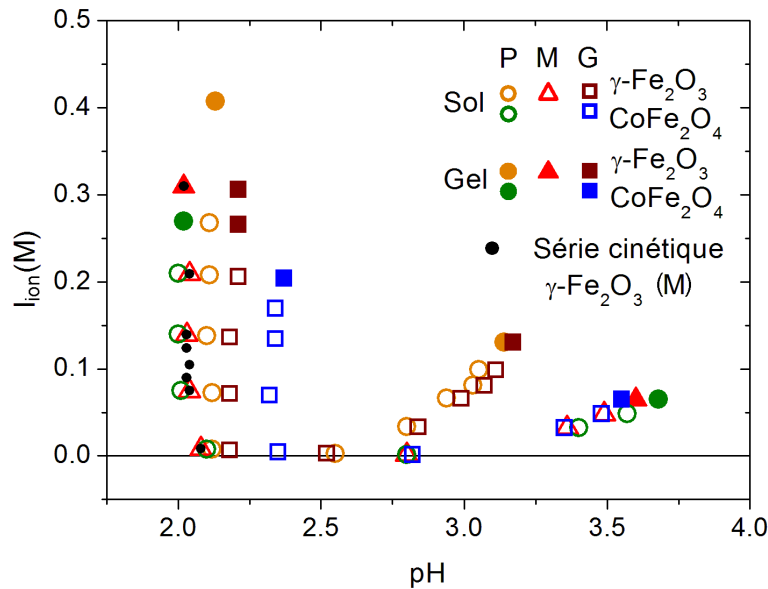


FIGURE 4.2 – Diagramme sol-gel des échantillons de NPM natives en fonction de la force ionique I_{ion} et du pH, observé juste après leur préparation ($t_w = 0$). La série d'échantillons étudiés en cinétique dans la section 4.2 est représentée par des points noirs.

En mesurant le pH des échantillons remontés en sel, on remarque une augmentation du pH avec l'ajout de TMA NO_3 dans les échantillons de pH au-delà de 2,7. Cet effet sera discuté et interprété plus loin dans la section 4.2 p. 151.

En situant les échantillons gels dans le diagramme $I_{\text{ion}}-\text{pH}$, on trouve que ceux-ci apparaissent à pH et à force ionique plus élevés. Plus précisément, les échantillons gels se forment à pH d'autant plus faible que la force ionique est plus élevée. En effet, une valeur de pH plus proche du point de charge nulle pH_{PZC} des nanoparticules ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 7,3$ pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ d'après [104], $\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 6,5$ pour CoFe_2O_4 d'après [130]) entraîne une charge structurale moyenne plus faible des NP, de même que l'augmentation de la force ionique I_{ion} diminue la longueur caractéristique κ^{-1} des interactions répulsives entre NP.

L'agrégation des NPM est donc facilitée dans les deux cas (Z^{str} et/ou κ^{-1} plus faibles), et l'on observe une transition sol-gel des échantillons qui peut être estimée

autour de $I_{\text{ion,gel}} \approx 0,27 \text{ M} \pm 0,03 \text{ M}$ à $\text{pH} \sim 2$ et de $I_{\text{ion,gel}} \approx 0,05 \text{ M} \pm 0,01 \text{ M}$ à $\text{pH} \sim 3,5$.

On sait par ailleurs qu'à pH proche de pH_{PZC} , les NPM ne sont plus chargées et le ferrofluide flocule, comme l'illustre dans une représentation simplifiée la figure 2.1 page 57. Nous identifions donc cet état gel comme un état de transition entre des NPM bien dispersées et un état floculé. Cet état gel trahit l'existence de connexions entre NPM à grande échelle précédant la floculation, et donc la présence d'une agrégation. Si une agrégation plus forte entre NPM mène inévitablement à la floculation, on peut penser qu'à l'inverse, une agrégation plus faible entre NPM pourrait mener à la formation d'agrégats ou « clusters » de taille finie.

2.2 Évolution temporelle des échantillons

On constate également une évolution de l'état des échantillons au cours du temps, comme le montre la figure 4.3, qui correspond aux échantillons précédents de la figure 4.2 observés après un temps $t_w \approx 41 \pm 4$ jours. La transition sol-gel s'est déplacée à des forces ioniques plus faibles, que l'on peut estimer approximativement pour tous les échantillons autour de $I_{\text{ion,gel}}^{41\text{j}} \approx 0,12 \text{ M} \pm 0,03 \text{ M}$ à $\text{pH} \sim 2$ et de $I_{\text{ion,gel}}^{41\text{j}} \approx 0,035 \text{ M} \pm 0,005 \text{ M}$ à $\text{pH} \sim 3,5$.

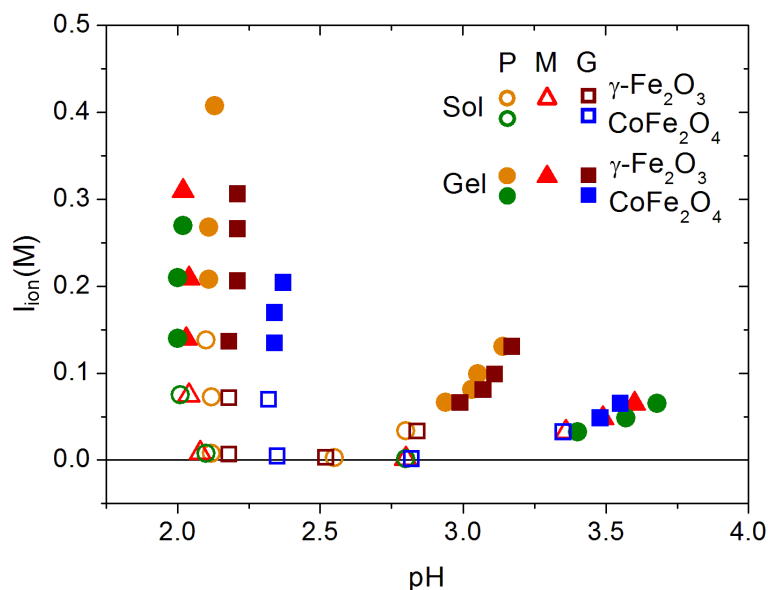


FIGURE 4.3 – Diagramme sol-gel des échantillons de NPM natives en fonction de la force ionique I_{ion} et du pH après un temps $t_w \approx 41 \pm 4$ jours.

L'évolution temporelle de certains échantillons d'un état sol vers un état gel rend compte de l'existence d'une cinétique d'agrégation lente dans ces systèmes.

Par ailleurs, les gels ainsi obtenus redeviennent fluides lorsqu'on les secoue, et gélifient à nouveau lorsqu'ils sont laissés au repos. Ils sont dits thixotropes [296]. Ces « gels secoués » se régénèrent au bout d'un temps variable selon les échantillons (environ de l'ordre de l'heure dans l'exemple étudié dans la section 3.4 de ce chapitre). Cette propriété de lente régénération laisse supposer que les gels secoués sont formés

de clusters dont la stabilité colloïdale est insuffisante à long terme et qui grossissent et se connectent entre eux au bout d'un temps long.

Ces observations de la transition sol-gel constituent donc une première suspicion de la présence de clusters dans certaines des suspensions de NPM natives. Pour accéder aux propriétés physiques de ces clusters, nous avons orienté notre travail sur ces systèmes dans deux principales directions :

- l'étude de l'organisation spatiale des NPM au sein de suspensions d'âge identique, au moyen d'un outil puissant mais d'accessibilité limitée (DXPA). Une observation en microscopie optique nous fournira des informations complémentaires pour l'étude des échantillons gélifiés ;
- l'étude de l'évolution des propriétés dynamiques des suspensions, par des mesures de relaxation libre de biréfringence magnéto-induite, en étudiant en particulier l'influence de l'âge t_w des échantillons.

Nous tenterons ensuite de proposer un diagramme de phase des NPM natives à la lumière de nos résultats.

3 Structure locale des échantillons

Pour accéder à la structure locale des dispersions, nous avons procédé à des mesures de DXPA sur la ligne ID02 de l'ESRF avec le montage décrit p. 92. Nous avons effectué nos mesures sur les échantillons présentés sur la figure 4.2. Ces échantillons ont été préparés sur place peu avant leur analyse en DXPA, ils ont donc tous, lors de l'acquisition de leur spectre de diffusion $I(q)$, à peu près le même âge, que l'on peut estimer à au moins $t_w \approx 1$ heure avec une barre d'erreur du même ordre.

Pour les échantillons déjà à l'état de gel, le remplissage de la cellule de mesure a nécessité de secouer le gel pour le liquéfier. L'échantillon est alors volontairement laissé au repos dans la cellule pendant un temps $t_r \geq 1$ heure avant d'être analysé. Si le temps d'attente t_r est supérieur au temps de régénération du gel, le gel aura donc eu le temps de geler à nouveau. Certaines observations nous permettent a posteriori de confirmer cette hypothèse.

3.1 Spectres de diffusion $I(q)$ de DXPA

Les spectres de DXPA mesurés présentent à première vue un comportement similaire à celui illustré par la figure 4.4 pour les échantillons CoFe_2O_4 (P) et (G). Ils sont ici normalisés par leur concentration ϕ en nanoparticules, et présentés en fonction de la force ionique I_{ion} à $\text{pH} \approx 2$ (fig. 4.4(a) et (c)) et $\text{pH} \approx 3$ (fig. 4.4(b) et (d)).

On distingue avant l'ajout de sel que les nanoparticules sont en interaction globalement répulsive, avec un $I(q)$ qui présente un léger maximum à $\text{pH} \approx 2$ et qui s'intensifie à $\text{pH} \approx 3$. Cette augmentation de pH contribue à diminuer la charge de surface des nanoparticules, ce qui du point de vue du potentiel de surface tend à rendre les interactions entre NP moins répulsives. L'observation d'un effet contraire est lié à une modification de l'écrantage à cause de la variation de force ionique I_{ion} par le pH : une solution sans sel ajouté de $\text{pH} \approx 2$ aura une force ionique plus forte qu'une solution à $\text{pH} \approx 3$, et donc une longueur d'écran κ^{-1} plus petite. Les

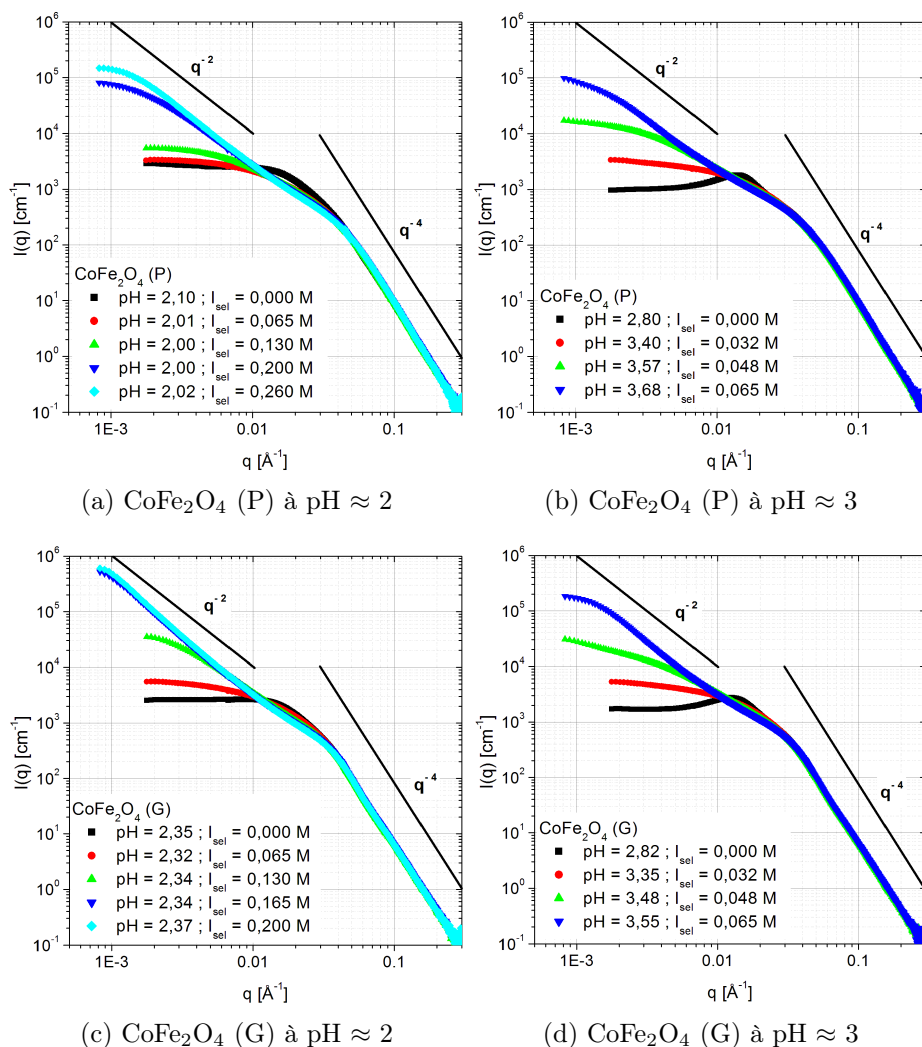


FIGURE 4.4 – Spectre de diffusion $I(q)$ de DXPA pour des échantillons à base de ferrite de cobalt. Les pentes en q^{-2} et q^{-4} sont des guides pour les yeux.

interactions répulsives entre NP à pH faible sont alors plus discrètes.

À mesure que du sel est ajouté, l'interaction devient globalement attractive et les particules s'agrègent. Les spectres $I(q)$ présentent alors deux ou trois domaines : à grands q on observe une loi de Porod en q^{-4} correspondant à l'interface dure des nanoparticules ; à q intermédiaires, le spectre suit une évolution moins brutale avec une pente plus ou moins constante en q^{-2} ; enfin à petits q on distingue parfois un troisième régime de pente quasi-nulle correspondant à un changement de structure de l'échantillon à cette échelle. Compte tenu de la limitation de notre gamme de q , il peut s'agir a priori d'un régime de Guinier de clusters, tendant vers une valeur asymptotique finie $I(q \rightarrow 0)$ liée à leur nombre d'agrégation N_{agg} , ou à un pic de corrélation entre deux clusters voisins.

La valeur de la pente des spectres $I(q)$ aux q intermédiaires peut être reliée à la structure des objets en suspension, en particulier leur dimension fractale d_F à l'aide de la relation 3.44. Celle-ci n'est toutefois pertinente que pour les agrégats

suffisamment grands permettant une lecture propre de d_F . On remarque pour les plus gros agrégats, qu'ils soient à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou de CoFe_2O_4 , une pente d'ordre -2 ou très légèrement plus forte en représentation log-log, conduisant à une valeur $d_F \approx 2,1 \pm 0,1$. Une détermination plus fiable de d_F sera faite en analysant le facteur de structure $S(q)$, pour ne pas être gêné par une contribution du facteur de forme $P(q)$ des nanoparticules aux q pas assez petits.

Dans le cas d'un régime de Guinier de clusters, la valeur extrapolée $I(q \rightarrow 0)$ permet, en utilisant l'échelle absolue de $I(q)$ (exprimée en cm^{-1}), de déduire à l'aide de la relation 3.38 le nombre d'agrégation N_{agg} des clusters. Une analyse plus fine peut être faite à partir du facteur de structure $S(q)$ des échantillons.

3.2 Facteur de structure $S(q)$ des nanoparticules

Le facteur de structure $S(q)$ des NPM est obtenu en divisant l'intensité mesurée $I(q)$ par le facteur de forme $P(q)$ des nanoparticules. Ce facteur de forme $P(q)$ est obtenu pour chaque type de NPM à partir d'une courbe de diffusion notée $I_{\text{FF}}(q)$ d'un échantillon présentant peu d'interaction, c'est-à-dire avec un régime de Guinier relativement plat caractéristique d'un ferrofluide stable très dilué. En dépit de la dilution importante des échantillons, de petits effets d'interactions subsistent parfois à très petits q , et une correction par l'expression 3.22, vue p. 82 est appliquée. Alternativement, le facteur de forme $P(q)$ peut être entièrement calculé à partir de l'expression 3.24 vue p. 82. Cette seconde voie, bien qu'en apparence plus propre, semble moins bien fonctionner pour les grandes NPM alors qu'elle est satisfaisante pour les plus petites, et cela en dépit de la prise en compte de la polydispersité des NPM par une distribution lognormale et d'une légère ellipticité ($\langle b/a \rangle = 0,8$). Parmi les raisons probables de ce désaccord, citons l'aspect « rock-like » des particules qui n'est pas pris en compte, ce qui sous-évalue systématiquement le niveau de Porod, caractéristique de la quantité de « surface locale » entre NPM et solvant à l'échelle considérée ($qR \gg 1$).

Les facteurs de structure $S(q)$ calculés pour les échantillons à base de ferrite de cobalt sont présentés sur la figure 4.5.

Observations à grands q

Les échantillons où le sel n'a pas encore été ajouté présentent à grands vecteurs de diffusion q un pic de corrélation répulsif aux alentours de $q_{\text{mean}} = 0,016 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à la distance la plus probable entre particule, égale à la distance moyenne entre particules dans la dispersion. Ce pic est d'autant plus marqué à $\text{pH} \approx 3$. Lorsque du sel est ajouté, ce pic disparaît et laisse place à un trou de corrélation. Un pic de structure pas toujours bien résolu sépare à $q_{\text{mp}} = 0,06 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ le plateau $S(q \rightarrow \infty) = 1$ et le trou de corrélation, et correspond à la distance la plus probable entre NPM, notée d_{mp} . Les valeurs $d_{\text{mp}} = 9$ à $12,5 \text{ nm}$ correspondantes indiquent un contact entre particules.

Observation à petits q

On voit qu'à très faible force ionique, on a $S(q \rightarrow 0) < 1$ ce qui atteste que le 2^e coefficient du Viriel A_2 est positif et qu'en conséquence les nanoparticules sont

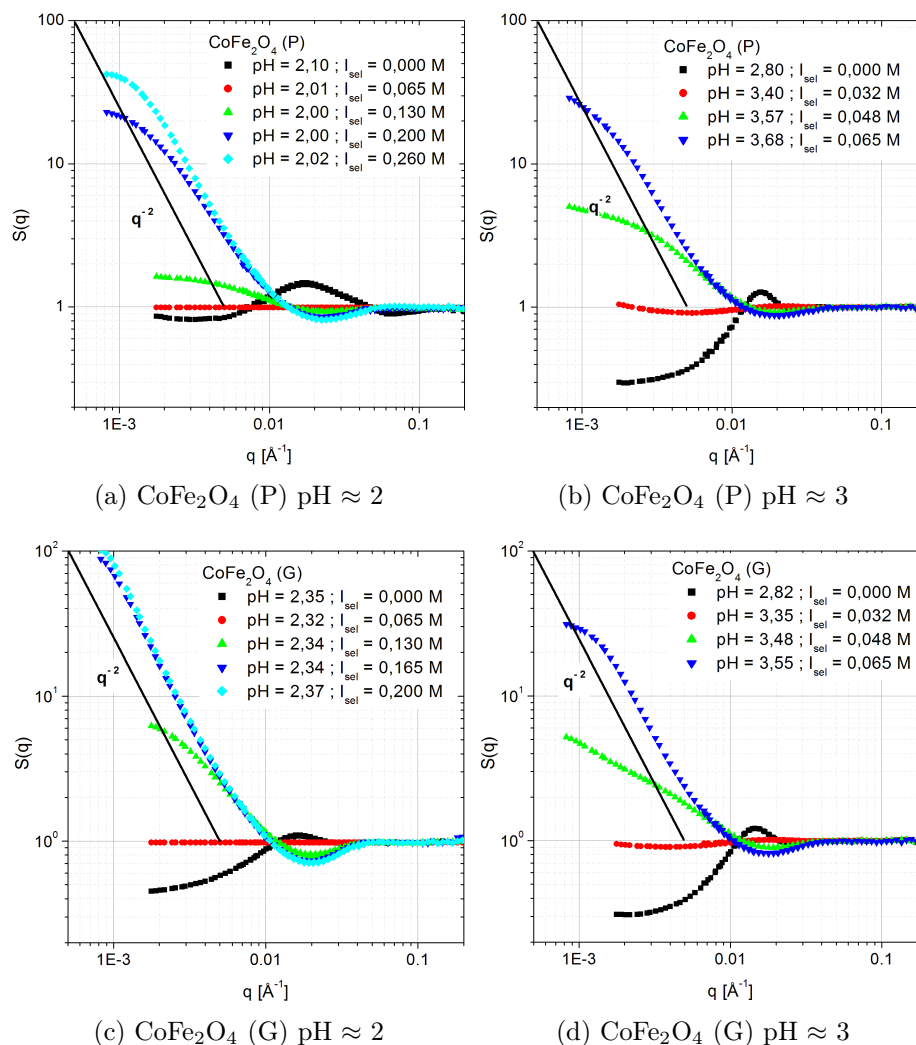
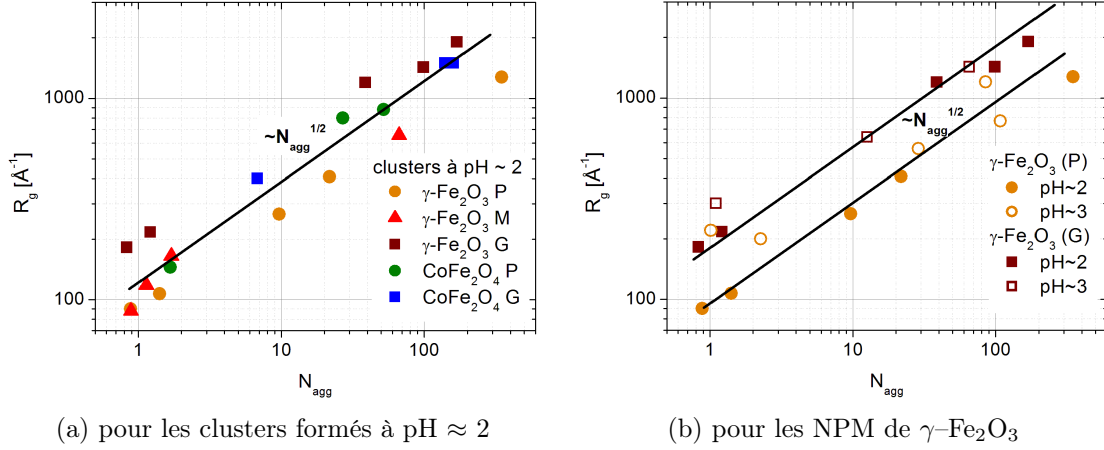


FIGURE 4.5 – Facteurs de structure $S(q)$ de DXPA pour des échantillons à base de ferrite de cobalt de taille différentes et à différents pH. Les pentes en q^{-2} sont des guides pour les yeux.

en interactions fortement répulsives. À mesure que la force ionique est augmentée, $S(q \rightarrow 0)$ s'annule puis devient positif, signe d'une interaction devenue attractive entre nanoparticules, conduisant à une agrégation. La force ionique et le pH correspondant aux échantillons pour lequel A_2 passe à peu près par zéro sont reportés plus loin par une courbe sur la figure 4.8(b).

Pour les échantillons présentant un coefficient $A_2 \leq 0$, donc avec des NPM en interaction attractives ou nulles, nous avons analysé l'inflexion à très petits q comme un régime de Guinier d'objets en solution. La valeur asymptotique de $S(q \rightarrow 0)$ permet une mesure directe du nombre N_{agg} de nanoparticules composant en moyenne ces objets (en utilisant la relation 3.37), tandis que le rayon de giration R_g mesure l'étendue spatiale de ces objets.

La confrontation du nombre d'agrégation N_{agg} et du rayon de giration R_g peut permettre de mettre en évidence à l'aide de la relation 3.44 l'existence d'une structure


 (a) pour les clusters formés à $\text{pH} \approx 2$

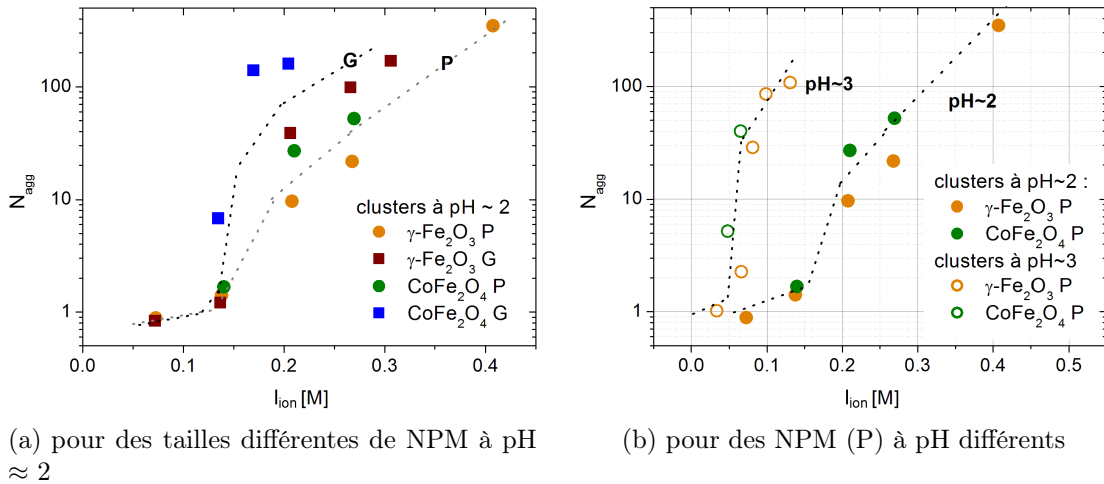
 (b) pour les NPM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

 FIGURE 4.6 – Dépendance de R_g avec le nombre d'agrégation N_{agg} .

fractale pour des clusters dont le domaine de Guinier est atteint. Effectivement la figure 4.6(a) qui présente les valeurs de R_g en fonction de N_{agg} pour tous les échantillons à $\text{pH} \approx 2$ fait apparaître un comportement en $R_g \sim N_{agg}^{1/2}$, correspondant à une dimension fractale $d_F \approx 2$, que l'on retrouve à $\text{pH} \approx 3$.

Ce comportement en $R_g \propto N_{agg}^{1/2}$ est observé aussi bien pour les petites que pour les grosses NPM comme l'illustre la figure 4.6(b) avec un décalage vers les grandes tailles pour les grosses NPM lié à leur plus grand rayon de giration R_g^0 .

On vérifie en outre qu'à $N_{agg} = 1$, la valeur interpolée de R_g à $N_{agg} \rightarrow 1$ est bien celle mesurée pour les nanoparticules seules, bien stabilisées à $\text{pH} \approx 2$ (Rappel : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (P) : $R_g^0 = 9$ nm ; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (G) : $R_g^0 = 18,2$ nm).


 (a) pour des tailles différentes de NPM à $\text{pH} \approx 2$

 (b) pour des NPM (P) à pH différents

 FIGURE 4.7 – Dépendance de N_{agg} des clusters de NPM natives en fonction de la force ionique I_{ion} du milieu.

L'agrégation des NPM sous l'effet de la force ionique I_{ion} peut être quantifiée par l'évolution du nombre d'agrégation N_{agg} à mesure que I_{ion} est augmentée, comme l'illustre la figure 4.7. Elle appelle plusieurs remarques :

- Pour toutes les séries d'échantillons, l'évolution de N_{agg} avec la force ionique I_{ion} est assez semblable, avec une augmentation brutale à partir d'un certain seuil en force ionique, puis une évolution qui semble se ralentir à mesure que I_{ion} augmente.
- On distingue sur la figure 4.7(a) une différence générale entre les petites (P) et les grosses (G) particules, avec pour les grosses particules une augmentation plus forte de N_{agg} avec la force ionique I_{ion} . Ceci est compatible avec des interactions attractives plus intenses entre NPM de plus grande taille.
- sur la figure 4.7(b), on retrouve aussi qu'à pH plus élevé, la croissance des agrégats intervient à force ionique I_{ion} plus faible. La courbe de $N_{\text{agg}}(I_{\text{ion}})$ à $\text{pH} \approx 3$ semble être une contraction de celle à $\text{pH} \approx 2$, en ayant gardé la même allure.
- Enfin, une tendance entre NPM de CoFe_2O_4 et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est également perceptible, les NPM de CoFe_2O_4 s'agrégeant à force ionique légèrement plus faible que les NPM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cette différence est assez faible et donc délicate à interpréter, en particulier il est difficile de dire s'il s'agit d'une tendance générale entre NPM de CoFe_2O_4 et de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ou si elle est simplement liée aux autres paramètres physico-chimiques qui ne sont pas rigoureusement identiques. Parmi les effets intrinsèques à la nature des NPM, citons :
 - les interactions de van der Waals : la constante de Hamaker ($A_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ [128] et $A_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$ [130]) est plus forte pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $A_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} \sim 0,09 A_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$, mais la comparaison de ces valeurs est peu fiable en raison de probables effets de surfaces [131, 132] ;
 - l'anisotropie magnétique ($E_{a,\text{CoFe}_2\text{O}_4} \sim 15 E_{a,\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ d'après [221]) ;
 - les propriétés de charges de surface ($\text{pH}_{\text{PZC},\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} - \text{pH}_{\text{PZC},\text{CoFe}_2\text{O}_4} \approx 0,8$) d'après [130] pour CoFe_2O_4 et [297] pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En pratique, des différences entre nos échantillons sur d'autres aspects interdisent tout approfondissement :

1. les distribution de taille de NPM notées (P) qui ne sont pas équivalentes entre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et CoFe_2O_4 (les CoFe_2O_4 (P) étant plus grosses, cf. tableau 2.1 p. 66) ;
2. le pH des deux échantillons n'est pas rigoureusement le même dans chaque série ($\text{pH}_{2,\text{CoFe}_2\text{O}_4} - \text{pH}_{2,\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} \sim -0,1 \pm 0,01$; $\text{pH}_{3,\text{CoFe}_2\text{O}_4} - \text{pH}_{3,\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} \sim +0,4 \pm 0,2$)

Pour chaque série d'échantillons (cf. tableau 4.1), on mesure à partir d'une certaine valeur de force ionique propre à chaque série, une évolution rapide de N_{agg} jusqu'à environ 10^2 puis un ralentissement de la croissance.

En procédant à une normalisation de la force ionique I_{ion} par $I_{\text{ion}}/I_{\text{ion},N_{\text{agg}}=10}$, où $I_{\text{ion},N_{\text{agg}}=10}$ est la force ionique pour laquelle le nombre $N_{\text{agg}} \sim 10$, on obtient une évolution de N_{agg} assez régulière, comme présenté sur la figure 4.8(a). La courbe maîtresse ainsi obtenue laisse penser que l'agrégation des NPM est pilotée par un processus semblable pour tous les échantillons et principalement gouverné par la force ionique.

Les valeurs de $I_{\text{ion},N_{\text{agg}}=10}$ ayant permis cette renormalisation de I_{ion} sont reportées en fonction du pH sur la figure 4.8(b) avec des symboles en étoiles évidées. Une évaluation similaire effectuée pour $N_{\text{agg}} \approx 100$ est également reportée sur la même

figure, en présentant les valeurs de $I_{\text{ion}, N_{\text{agg}}=100}$ avec des symboles en étoiles pleines. L'identification de l'état macroscopique sol ou gel des échantillons, figurant déjà sur la figure 4.2, permet de situer nos mesures de DXPA vis-à-vis de la transition sol-gel des échantillons.

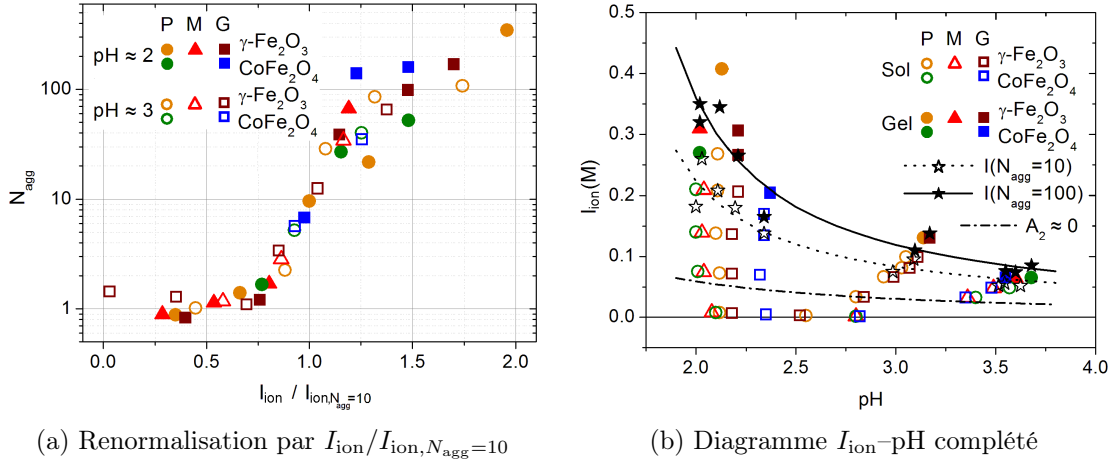


FIGURE 4.8 – Dépendance du nombre d'agrégation N_{agg} des clusters avec la force ionique renormalisée $I_{\text{ion}}/I_{\text{ion}, N_{\text{agg}}=10}$ (a). Les forces ioniques $I_{\text{ion}, N_{\text{agg}}=10}$ (resp. $I_{\text{ion}, N_{\text{agg}}=100}$) permettant la renormalisation des différentes séries d'échantillons sont reportées dans le diagramme $I_{\text{ion}}-\text{pH}$ (b) par des étoiles évidées (resp. pleines), complétant la figure 4.2.

On constate sur cette figure que les clusters de NPM d'environ $N_{\text{agg}} = 10$ sont tous à l'état liquide macroscopique, tandis que ceux à $N_{\text{agg}} = 100$ semblent déjà se trouver au voisinage immédiat de la transition sol-gel.

Les échantillons devenus gels, de par leur propriétés macroscopiques, laissent soupçonner l'existence de connexions à longues distances qui ne sont pas accessibles dans la gamme de q de nos mesures de DXPA. L'analyse des spectres $S(q)$ à très petits q en termes de régime de Guinier de clusters disjoints est donc sujette à caution, et nous y reviendrons plus tard. Nous avons néanmoins représenté pour mémoire sur la figure 4.9 les valeurs de R_g et de N_{agg} déduits en ces termes pour les gels correspondants aux échantillons les plus salés de chaque série précédemment étudiée.

Rappelons que les échantillons gels ont été préalablement secoués et fluidifiés pour pouvoir être placés dans la cellule de mesure de DXPA, puis laissés au repos afin qu'ils se régénèrent avant l'enregistrement de leur spectre. Le temps de repos a été d'au moins une heure, et il est possible que les tailles caractéristiques mesurées dans les gels évoluent dans le temps si la régénération du gel n'est pas achevée.

Pour une bonne interprétation des spectres de diffusion mesurés pour les échantillons gels, nous avons procédé à plusieurs mesures complémentaires sur des gels secoués :

- la mesure du spectre de diffusion d'échantillons plusieurs jours après leur préparation ;
- la mesure du facteur de structure d'un gel immédiatement après son placement en cellule, et analysé au cours de sa régénération ;

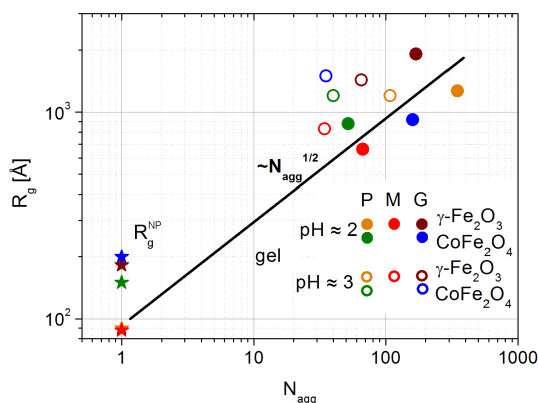


FIGURE 4.9 – Dépendance de R_g en fonction de N_{agg} pour les gels cassés puis régénérés, correspondants aux échantillons les plus salés de chaque série (tiré d’une analyse à petits q du $S(q)$ dans l’hypothèse d’un régime de Guinier de clusters disjoints).

Ces deux expériences complémentaires fourniront des arguments pour distinguer si le régime à très petits q dans les gels secoués (fluidifiés ou repris en masse) correspond à un régime de Guinier de clusters disjoints en cours de percolation, ou d’un pic de corrélation q_{mp} entre clusters fractals percolés dans le réseau d’un gel régénéré.

3.3 Évolution temporelle du facteur de structure $S(q, t_w)$

Pour contrôler l’évolution des échantillons à temps longs, nous avons analysé certains échantillons à base de γ - Fe_2O_3 (M) environ 65 j plus tard en DXPA sur ID02, avec un montage différent des précédentes mesures. Une mesure complémentaire effectuée sur un gel d’âge $t_w = 5$ j a été réalisée en diffusion de neutrons à petits angles (DNPA) et à très petits angles (DNTPA²).

Particularités du montage de DXPA à $t_w = 65$ j

Ces mesures ont été effectuées sur la ligne ID02 à l’ESRF par Jacques Jestin. Pour la mesure, les échantillons ont été passés dans un capillaire de section circulaire, à la différence des précédentes mesures effectuées dans des cellules de mica. Le capillaire présente une commodité de remplissage pour les échantillons fluides, mais en contre-partie le moindre déplacement du capillaire perturbe le spectre brut mesuré à petits q . Son emploi correct nécessiterait un montage où il reste immobile, et où les échantillons liquides circulent tour à tour (avec rinçage entre deux échantillons, permettant également la mesure propre du signal de la « cellule + solvant »). Dans notre cas, la faible quantité d’échantillons disponibles et la consistance gel de certains d’entre eux ne nous ont pas permis de procéder ainsi. Le contraste des NPM de ferrite étant très important dans l’eau, nous n’avons finalement pas soustrait la contribution du capillaire. Les spectres de diffusion bruts sont donc légèrement perturbés à très petits q par une remontée du signal, excepté pour les échantillons diffusant beaucoup

2. VSANS pour “Very small angle neutron scattering”

plus que le capillaire.

Particularités du montage de DNPA et de DNTPA

Les mesures de DNPA et de DNTPA ont été effectuées au laboratoire Léon Brillouin (LLB – Saclay) par Fabrice Cousin sur les lignes PAXY (pour la DNPA) et TPA (pour la DNTPA). La ligne PAXY a déjà été présentée avec plus de détail au chapitre 3 p. 90. Contrairement à PAXY, la ligne TPA (pour « Très Petits Angles ») n'était pas encore optimisée lors de nos mesures³. Elle est depuis ouverte à l'expérimentation. Nos échantillons gels à base de maghémite étant fortement diffusants à petits q , ils sont apparus comme des systèmes de choix pour les concepteurs de la ligne pour effectuer des tests de fonctionnement, alors que la collimation des neutrons était propre mais n'optimisait pas le flux. La mesure de l'intensité est donc fiable et a été recalée en échelle absolue sur la mesure de DNPA de PAXY. Ces tests nous ont apporté une information importante que nous exploitons ici. Nous remercions Sylvain Désert et Annie Brûlet du laboratoire Léon Brillouin pour avoir rendu possibles ces mesures [298].

L'échantillon gel que nous avons analysé ici (γ -Fe₂O₃ (G) pH = 3,17; [TMA NO₃] = 0,13 M) a été secoué pour être fluidifié, puis placé dans une cellule de quartz amorphe Hellma d'épaisseur $e = 1$ mm pour être compté près de 12 heures sur TPA puis environ 1 heure sur PAXY. Les contrastes des NPM en diffusion de rayons X et de neutrons étant propres à chaque technique, nous avons converti les spectres traités $I_N(q)$ de neutrons, proportionnels au contraste $\Delta\rho_N^2$, en des spectres $I_X(q)$ proportionnels au contraste $\Delta\rho_X^2$ en rayons X pour permettre leur comparaison directe avec nos précédents résultats. Les spectres ainsi modifiés sont obtenus par simple renormalisation :

$$I_X(q) = \frac{\Delta\rho_X^2}{\Delta\rho_N^2} I_N(q) \quad (4.2)$$

Résultats expérimentaux

Les échantillons analysés en DXPA sont tous des γ -Fe₂O₃ (M) à pH ≈ 2 et ne diffèrent que par la quantité de sel ajoutée. La figure 4.10 présente les spectres $I(q)$ de ces échantillons lors de leur première analyse ($t_w = 0$ j) comparée à celle mesurée à $t_w = 65$ j (et une mesure intermédiaire à $t_w = 16$ j pour l'un d'entre eux).

On remarque dans un premier temps que l'échantillon à pH ≈ 2 et [TMA NO₃] = 0,065 M ne semble pas avoir évolué en formant des clusters, compte tenu de la précision du spectre brut. En revanche, les échantillons à force ionique plus forte ont tous évolué en gel, et leur spectre de diffusion brut confirme l'existence de clusters de taille finie.

En particulier, l'échantillon [TMA NO₃] = 0,13 M ne semblait pas être favorable à l'agrégation à $t_w = 0$ j, et la mesure des spectres à $t_w = 16$ j et $t_w = 65$ j met en évidence une cinétique d'agrégation très lente, non terminée à $t_r = 16$ j. Cette mise en évidence d'une lente évolution en clusters puis en gel évoque l'existence

3. nos mesures sur TPA ont été effectuées en février 2008 à $\lambda = 9$ Å dans la gamme de vecteur d'onde $q_{\min} = 4 \cdot 10^{-4}$ Å⁻¹ et $q_{\max} = 2 \cdot 10^{-3}$ Å⁻¹.

d'une barrière de potentiel franchissable par les NPM aux temps longs et menant à l'agrégation des NPM en clusters interconnectés.

Remarquons enfin que l'échantillon le plus salé $[\text{TMA NO}_3] = 0,3 \text{ M}$ et qui était déjà à l'état de gel à $t_w = 0 \text{ j}$ présente à $t_w = 65 \text{ j}$ exactement le même spectre $I(q)$ que précédemment (voir figure 4.10(d)). Cette adéquation remarquable signale qu'aucun phénomène de vieillissement structural dans la gamme de q sondée n'apparaît dans les échantillons gelés.

De plus, si lors des deux acquisitions à $t_w = 0 \text{ j}$ et à $t_w = 65 \text{ j}$ le gel secoué n'avait pas acquit localement sa structure définitive, une différence entre les deux spectres aurait été aisément décelée pour le moindre écart de temps de repos t_r écoulé avant chacune des deux mesures.

Compte tenu de leur propriétés thixotropes particulières, ceux-ci étaient cassés lors de leur remplissage dans la cellule de DXPA puis laissés au repos pour se régénérer. Le fait de retrouver rigoureusement le même profil de diffusion à 65 j d'intervalle, sur un gel mesuré dans une cellule de mica d'abord, et dans un capillaire ensuite, renforce notre hypothèse de départ faite sur les spectres de diffusion des gels : la rupture de pente à très petits q est bien caractéristique d'un gel et n'est pas un artefact dû à la régénération incomplète de gels fraîchement préparés dans leur récipients.

Un autre échantillon gel à base de maghémite analysé en DXPA ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (G) à $\text{pH} = 3,17$ et $[\text{TMA NO}_3] = 0,13 \text{ M}$) présentait une légère inflexion à très petits q tout en bout de gamme qui ne permettait pas d'identifier de façon irréfutable un changement de régime dans la structure du gel. Des mesures de DNTPA et de DNPA ont été réalisés sur ce même échantillon environ 5 jours plus tard, et les spectres de diffusion correspondants sont représentés sur la figure 4.11. Les mesures de DNPTA et de DNPA de l'échantillon d'âge $t_w = 5 \text{ j}$ se superposent très bien en échelle absolue sur les données de DXPA à $t_w = 0 \text{ j}$. Cette mesure de TPA montre clairement l'existence d'un changement de régime à très petits q qui n'était pas aussi visible sur ID02. Compte tenu de la longue durée d'acquisition du signal de l'échantillon ($\Delta t_{\text{acq}} \sim 12$ heures), on peut exclure sans risque la possibilité d'une régénération incomplète du gel puisque Δt_{acq} excède largement le temps de repos $t_r \approx 1$ heure du même échantillon lors de son analyse en DXPA.

Ces observations combinées de DXPA, à âges d'échantillons t_w différents, et de DNTPA, à gamme de q et durée d'acquisition étendues, nous ont montrés que la rupture de pente à très petits q observée sur les spectres de diffusion persistaient pour le cas des échantillons gels, en excluant un artefact expérimental lié à la régénération incomplète des gels.

Les agrégats fractals obtenus aussi bien par DLCA que par RLCA sous-entendent que chaque cluster fractal est auto-similaire à toutes les échelles. C'est donc également le cas à l'échelle macroscopique puisqu'un gel RLCA ou DLCA tout entier peut être considéré comme un seul agrégat. Une mesure expérimentale du facteur de structure d'un tel système n'entraînerait aucune rupture de pente à une échelle intermédiaire entre la taille d_{NP} des nanoparticules et la taille macroscopique du gel. La constatation d'une rupture de pente des facteurs de structures $S(q)$ des gels à un vecteur de diffusion q_{mp} intermédiaire correspond à une brisure de l'auto-similarité du gel à l'échelle de clusters de taille $d_{\text{mp}} = 2\pi/q_{\text{mp}}$.

Après avoir mis en évidence, d'une part la croissance lente de clusters dans des échantillons initialement sols, et d'autre part l'existence d'une structure gel non

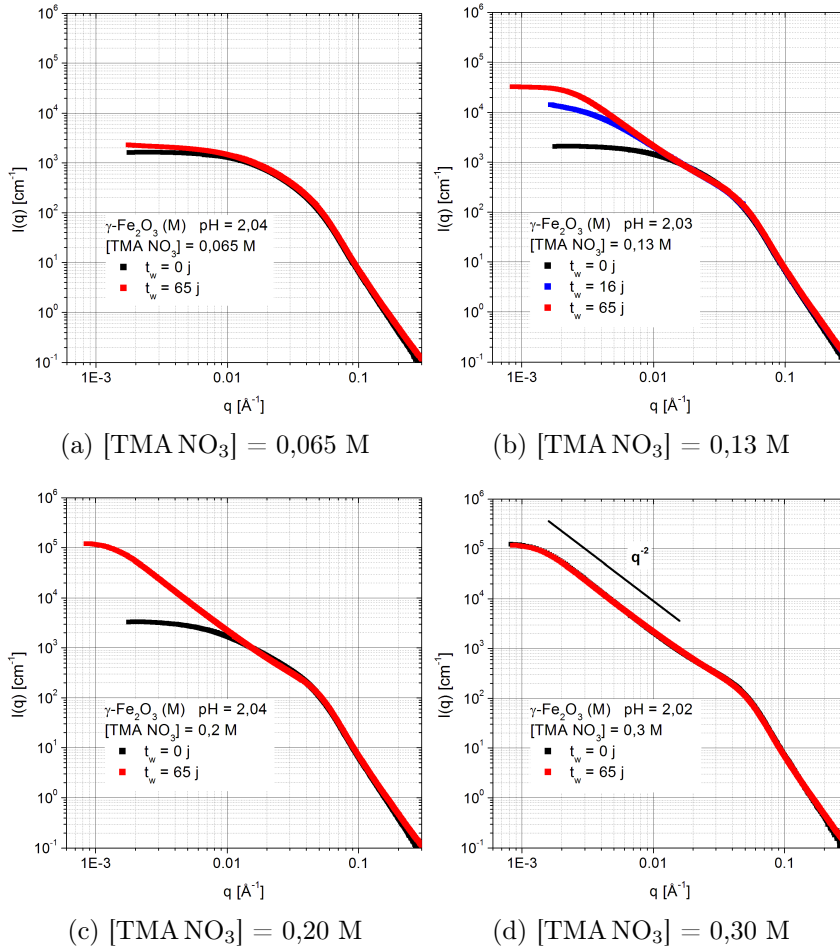


FIGURE 4.10 – Évolution des spectres de diffusion $I(q)$ d'échantillons $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) $\text{pH} \approx 2$ obtenus par DXPA à différents âges t_w . L'évaluation du temps de gélification t_w^{gel} par relaxation de biréfringence magnéto-induite dans la section 4 donne respectivement pour ces échantillons (a) : 580 j ; (b) : 58 j ; (c) : 8 j 16 h ; (d) : 1 h 24 min.

triviale, nous nous sommes intéressés à la régénération d'un échantillon gel avec une cinétique de régénération rapide pour pouvoir la suivre au cours du temps en DXPA.

3.4 Cinétique de régénération d'un gel secoué

Comme nous le précisions précédemment, les échantillons gel doivent être cassés pour être introduit dans les cellules de DXPA afin d'être analysés. Pour casser le gel, les échantillons sont simplement agités à la main et ils redeviennent alors macroscopiquement fluides.

La cinétique de régénération d'un gel secoué ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (P) ; $[\text{TMA NO}_3] = 0,4 \text{ M}$) a été suivie par DXPA au cours du temps t_r pendant lequel le gel est laissé au repos. L'évolution du facteur de structure $S(q)$ de cet échantillon est illustré sur la figure 4.12. Quel que soit t_r , les courbes se superposent aux grands q sur la figure 4.12 et présentent un comportement asymptotique apparent évoluant de $q^{-1,9}$

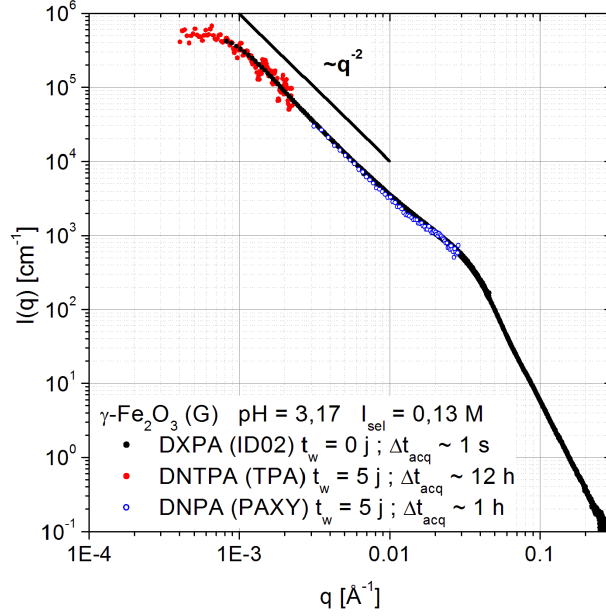


FIGURE 4.11 – Spectre de diffusion $I(q)$ d'un gel de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (G) $\text{pH} \approx 3$ [TMA NO_3] = 0,13 M par DXPA (ID02 – ESRF grenoble) à $t_w \sim 1$ heure (temps d'acquisition $\Delta t_{\text{acq}} = 1$ s), par DNTPA (TPA – LLB Saclay) à $t_w \sim 5$ jours ($\Delta t_{\text{acq}} = 12$ h) et par DNPA (PAXY – LLB Saclay) à $t_w = 5$ jours ($\Delta t_{\text{acq}} = 1$ h).

à $q^{-2,1}$, compatible avec un modèle RLCA de clusters.

On distingue à temps courts une inflexion à petits q qui se décale vers les grandes échelles spatiales à mesure que le temps de régénération t_r augmente.

Il apparaît cependant dans la représentation 4.13(b) que les rayons de giration R_g et les nombres d'agrégation N_{agg} ainsi déterminés suivent une loi d'échelle d'exposant $2,47 \pm 0,10$ (ligne grise continue sur la figure 4.13(b)), très différent de celui observé sur la pente du $S(q)$ de la figure 4.12 qui était de $2,0 \pm 0,1$. Ces exposants incohérents entre eux ne saurait donc être interprétés comme la dimension fractale d_F des clusters. Ceci renforce l'idée que nous ne sondons pas ici un domaine de Guinier de clusters sans interaction, mais plutôt un système de clusters en interaction présentant des corrélations à ces échelles spatiales.

Avant de poursuivre notre analyse, faisons deux observations concernant les échantillons restés sols et qui sont issus de la même série (même NPM, même pH, [TMA NO_3] différents) : l'analyse des facteurs de structure $S(q)$ à petits q en termes de régime de Guinier de clusters disjoints sans interaction avait un sens puisque les échantillons sont restés à l'état de sols et les agrégats apparaissent relativement petits ; ensuite la dimensions fractale d_F de ces clusters, qu'elle soit mesurée par la pente du $S(q)$ à q intermédiaires ou par la loi de puissance entre R_g et N_{agg} à petits q , donnait une valeur cohérente d'environ $d_F \approx 2$.

Si l'on considère que dans le gel en cours de régénération les clusters de NPM se sont formés suivant le même processus que ceux constatés dans les sols, alors la structure fractale interne de ces clusters, et donc leur « dimension fractale interne » d_F , devrait être la même. Cette hypothèse est étayée par la mise en évidence sur la figure 4.10 d'une lente évolution des dispersions, depuis un état de clusters disjoints

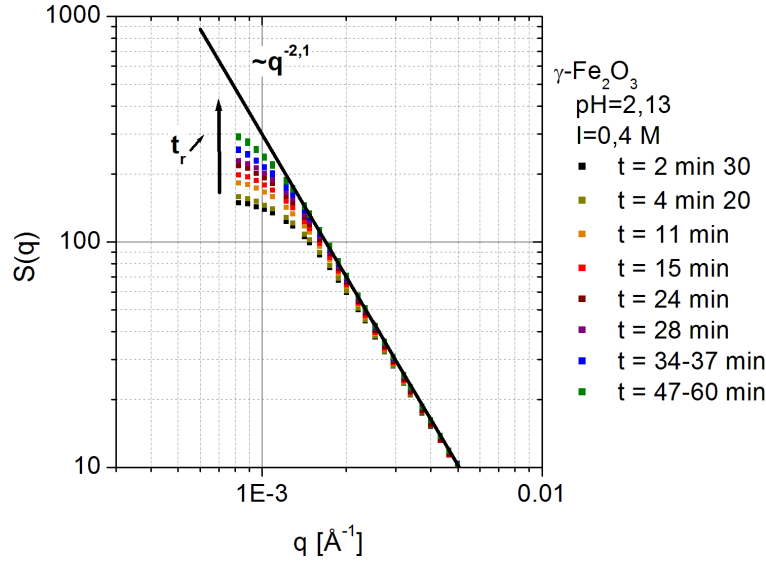


FIGURE 4.12 – Facteur de structure $S(q, t_r)$ d'un gel secoué en cours de régénération ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (P) à pH = 2,13 et $[\text{TMA NO}_3] = 0,4$ M).

sans interaction dans des dispersions à l'état sol, vers une structure réorganisée à plus grande échelle à l'état de gel macroscopique.

Notons par ailleurs que dans les gels, on peut définir une échelle spatiale dans le gel en dessous de laquelle la structure du gel initialement secoué n'est pratiquement pas affecté par sa « fluidification ». On peut l'évaluer d'après la figure 4.12 aux vecteurs de diffusion $q \geq 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ donc à des dimensions inférieures à 300 nm.

3.5 Discussion sur la structure des sols de clusters

Dans les échantillons à l'état sol, les clusters de NPM magnétiques se forment en dépôt d'une faible fraction volumique ϕ en NPM lorsque la force ionique I_{ion} ou le pH augmentent, abaissant les interactions répulsives entre NPM. Ces clusters présentent une organisation fractale peu dense avec une dimension fractale $d_F \approx 2,0 \pm 0,1$ qui est retrouvée dans les échantillons gélifiés. Cette dimension fractale est en bon accord avec celle déduite des mesures de rhéologie ($d_F \approx 2,07 \pm 0,06$) pratiquées sur des gels thixotropes similaires, étudiés en régénération par Ponton *et al.* [146].

On peut comparer la dimension fractale d_F des agrégats à différents modèles de croissance d'objets fractals :

- La classe universelle de percolation aléatoire donne une dimension fractale d'environ $d_F = 2,52 \pm 0,05$ [299] ;
- Le modèle RLCA (agrégation de clusters limitée par une réaction) donne une dimension $d_F = 2,10 \pm 0,05$ [88] ;
- Le modèle DLCA (agrégation de clusters limitée par la diffusion) donne une dimension $d_F = 1,78 \pm 0,05$ [87] ;
- Le modèle DLCA modifié par des interactions dipolaires donne une dimension $d_F = 1,35 \pm 0,08$ [300].

Les clusters étudiées ici présentent une dimension fractale d_F compatible avec le

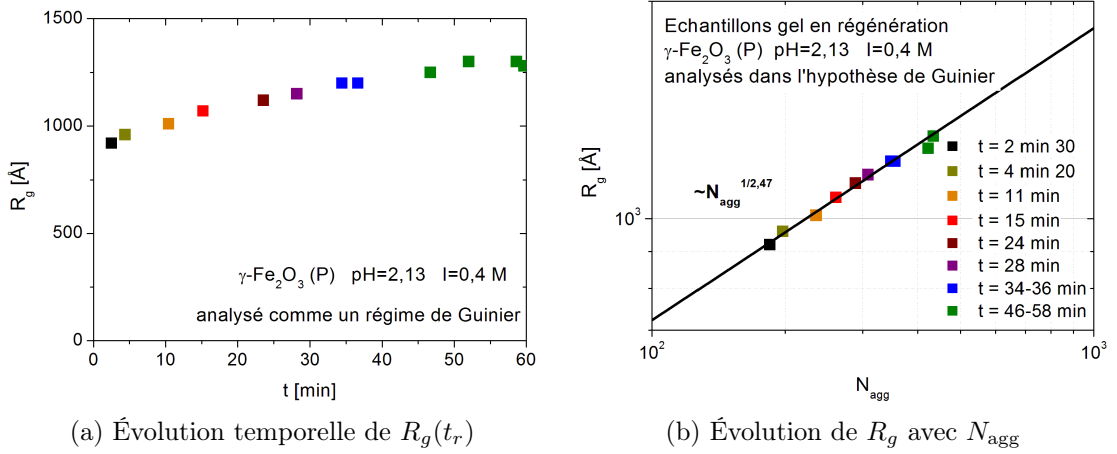


FIGURE 4.13 – Régénération du même gel secoué ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (P) à $\text{pH} = 2,17$ et $[\text{TMA NO}_3] = 0,4$ M) en interprétant le domaine à très petits q comme un régime de Guinier de clusters disjoints.

modèle RLCA.

Leur cinétique de formation particulièrement lente aux forces ioniques les plus faibles est par ailleurs elle-aussi uniquement compatible avec le modèle RLCA. En effet, l'agrégation est alors pilotée par une cinétique de réaction significativement plus lente qu'une cinétique de diffusion de NPM ou de clusters.

Remarquons toutefois que l'existence d'interactions magnétiques dipolaires entre NPM pourrait ici contribuer à réduire la dimension fractale des clusters, comme cela a été mis en évidence par simulation dans le cadre du modèle DLCA en présence de telles interactions ($d_F = 1,35 \pm 0,08$ au lieu de $d_F = 1,78 \pm 0,05$ pour DLCA pur [300]). Néanmoins la proximité du modèle RLCA avec nos résultats expérimentaux semble indiquer que les interactions magnétiques anisotropes ne jouent ici qu'un rôle secondaire dans l'architecture des clusters.

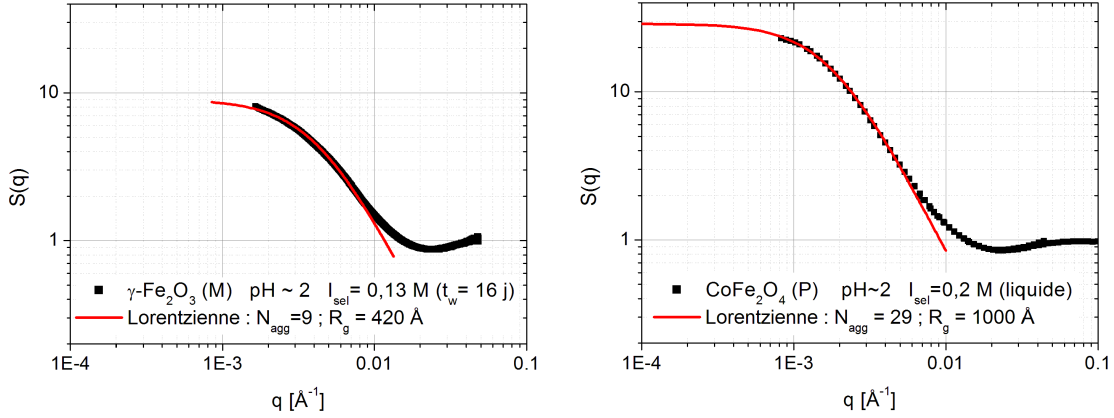
Notons par ailleurs sur la figure 4.14 que le facteur de structure $S(q)$ de ces sols de nanoparticules est relativement bien ajusté par une lorentzienne

$$\begin{aligned}
 S(q) &\approx \frac{N_{agg}}{1 + q^2 \xi_g^2} \\
 &\approx \frac{N_{agg}}{1 + q^2 R_g^2 / 3}
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

avec $\xi_g = R_g / \sqrt{3}$ analogue à celui d'un système de polymères gaussiens à $q^2 \xi_g^2 \leq 30$ (soit $q R_g \leq 10$) d'après [301].

3.6 Discussion sur la structure des gels

La figure 4.15 compare pour les échantillons $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) $\text{pH} \approx 2$ de la figure 4.10, le facteur de structure du sol à $[\text{TMA NO}_3] = 0,13$ M et $t_w = 16$ j et ceux des trois gels $[\text{TMA NO}_3] = 0,13$ M, 0,2 M et 0,3 M d'âge $t_w = 65$ j dans leur état régénéré qui n'évolue plus au cours du temps aux échelles spatiales de la DXPA.



(a) Sol de NPM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) pH = 2,03 et $[\text{TMA NO}_3] = 0,13$ M à $t_w = 16$ j

(b) Sol de NPM de CoFe_2O_4 (P) pH = 2 et $[\text{TMA NO}_3] = 0,2$ M à $t_w = 0$ j

FIGURE 4.14 – Ajustement du $S(q)$ d'échantillons sols à pH ≈ 2 à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de CoFe_2O_4 et d'âges différents, ajustés par une lorentzienne [102, 301].

Aux q intermédiaires, tous ces q se rejoignent dans un même comportement asymptotique de pente de l'ordre 2 mais ils s'écartent sensiblement les uns des autres à petits q .

Si, comme on l'a vu précédemment sur la figure 4.14, le facteur de structure de l'échantillon sol se prête bien à un ajustement par la lorentzienne de l'expression 4.3, les facteurs de structure des trois gels s'ajustent quant-à-eux assez mal avec une telle expression. Comme les gels résultent du vieillissement plus ou moins rapide de sols de clusters, on peut penser que ce vieillissement n'affecte que l'organisation mutuelle des clusters fractals et non leur organisation interne. Dans ce cas les gels seraient localement constitués de clusters fractals en interaction, dont la structure relativement stable dans le temps serait similaire à celles des clusters étudiés dans les sols. Ces clusters représentent donc une sorte de brique élémentaire du gel déterminant une échelle au-delà de laquelle la structure change.

Pour interpréter quantitativement les spectres de diffusion des gels, nous avons repris l'expression 3.18 du chapitre 3 (p. 81) en réécrivant l'intensité diffusée $I(q)$ du point de vue des clusters fractals de NPM :

$$I(q) = \frac{1}{V_d} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = (\Delta\rho_{\text{NP}})^2 \phi_{\text{NP}} V_{\text{NP}} P_{\text{NP}}(q) S_{\text{NP}}(q) \quad (4.4)$$

$$\approx (\Delta\rho_{\text{NP}})^2 \phi_{\text{NP}} V_{\text{NP}} P_{\text{NP}}(q) N_{\text{NP}} P_{\text{agg}}(q) S_{\text{agg}}(q) \quad (4.5)$$

en renommant temporairement $S_{\text{NP}}(q) = S(q)$ et où l'on a défini un facteur de forme $P_{\text{agg}}(q)$ et de structure $S_{\text{agg}}(q)$ des clusters tels que $S_{\text{NP}}(q) = N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q) S_{\text{agg}}(q)$. Dans la gamme de $q \ll 1/R_{g,\text{NP}}$, le facteur de forme des nanoparticules $P_{\text{NP}}(q)$ est quasiment constant et égal à l'unité.

Les sources d'interactions attractives et répulsives entre clusters sont les mêmes que celles entre NPM, mais on s'attend à ce que leurs intensités soient profondément affectées à l'échelle des clusters. Les attractions de van der Waals, d'ordinaire importantes pour des objets aussi gros que les clusters, sont forcément affaiblies par

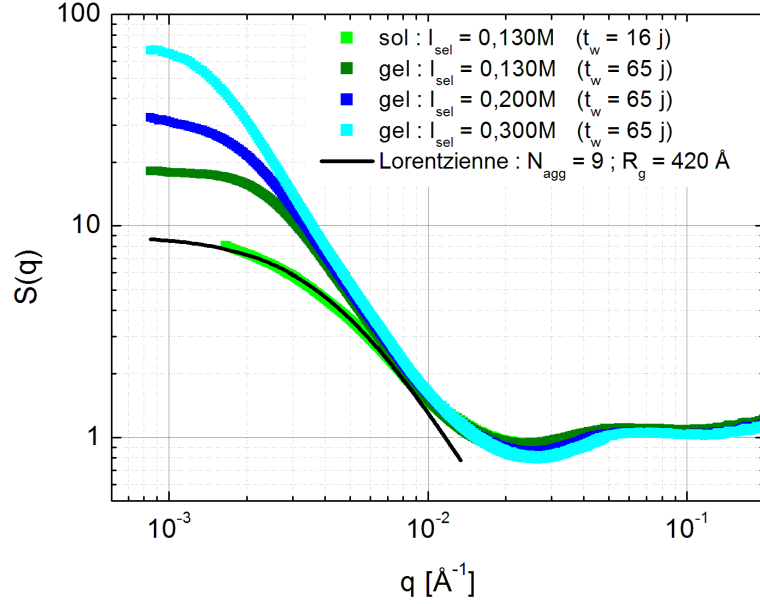


FIGURE 4.15 – Facteurs de structure $S(q)$ des échantillons $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) pH ≈ 2 à différents âges obtenus à partir des spectres de la figure 4.10 . La ligne continue est le fit en lorentzienne de $S(q)$ associé au sol de clusters à $[\text{TMANO}_3] = 0,13$ M et $t_w = 16$ j de la figure 4.14(a) .

leur importante proportion en eau. Les répulsions électrostatiques entre clusters ne s'annoncent pas non plus aussi importantes puisqu'elles ne sont effectives qu'à des distances d'approche de l'ordre de $\kappa^{-1} \leq 10$ nm à force ionique $I_{\text{ion}} \geq 10^{-3}$ M, soit très faibles en comparaison à la taille de ces objets.

Analyse des $S(q)$ des gels en termes de clusters sans interaction

Dans le cas de clusters indifférents, leur facteur de structure $S_{\text{agg}}(q) \approx 1$ est plat à tout q et on peut écrire à petits q :

$$S_{\text{NP}}(q) = N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q) \quad (4.6)$$

$$\approx N_{\text{agg}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g,\text{agg}}^2}{3}\right) \quad \text{si } qR_{g,\text{agg}} < 1 \quad (4.7)$$

On obtient alors dans le cadre de cette hypothèse un rayon de giration des clusters typiquement de $R_{g,\text{agg}} \sim 1000$ Å (jusqu'à 2000 Å) et leur nombre d'agrégation de l'ordre de $N_{\text{agg}} \sim 10^2$ (jusqu'à $3 \cdot 10^2$). La dimension fractale d_F de l'ordre de 2 des clusters dont ils sont constitués rend les gros clusters de moins en moins denses en NPM à mesure que leur taille augmente. Leur fraction volumique ϕ_{int} en NPM évolue avec leur taille :

$$\phi_{\text{int}} \approx N_{\text{agg}} \left(\frac{R_{g,\text{NP}}}{R_{g,\text{agg}}}\right)^3 \approx \left(\frac{R_{g,\text{agg}}}{R_{g,\text{NP}}}\right)^{d_F-3} \approx (N_{\text{agg}})^{1-3/d_F} \quad (4.8)$$

où $R_{g,\text{NP}}$ est le rayon de giration des NPM et $\phi_{\text{int}} \approx N_{\text{agg}}^{-1/2} \approx 10\%$ pour $d_F = 2$ et $R_{g,\text{agg}} = 1000$ Å.

Cette importante proportion d'eau ($\sim 90\%$) est en accord avec ce modèle de clusters en très faibles interactions.

La concentration constante en NPM dans les échantillons, d'environ 1,5% à 2% selon les cas, suggère par conservation de la matière que la fraction volumique en clusters augmente comme $\phi_{\text{agg}} \approx \phi_{\text{NP}}/\phi_{\text{int}}$, soit pour $d_F = 2$, $\phi_{\text{agg}} \approx \phi_{\text{NP}} N_{\text{agg}}^{1/2}$. Pour une valeur de $N_{\text{agg}} \sim 10^2$ on trouve une fraction volumique en clusters d'environ 15% à 20% si $d_F = 2$ (en considérant le cas de clusters monodisperses), ce qui est déjà relativement concentré. La polydispersité d'objets fractals augmente considérablement leur fraction volumique totale, et leur morphologie non sphérique, dans le cadre du RLCA, tendant à réduire encore la distance entre clusters voisins, et rendant envisageable une percolation des clusters à grande échelle. Pour fixer les idées, notons qu'une concentration en clusters de plus de $\phi_{\text{agg}} = 20\%$ entraîne entre deux clusters voisins sphériques une distance centre-à-centre de $(\pi/(6\phi_{\text{agg}}))^{1/3} \leq 1,38$ fois le diamètre des clusters. La distance entre les bords de deux clusters voisins est donc au plus de 40% la taille d'un cluster sphérique, et encore plus faible pour des agrégats fractals non-sphériques, et polydisperses.

Cependant le gel pris en masse a une cohésion suffisante pour soutenir son propre poids dans un tube retourné, ce qui invalide cette approche en termes simples de $R_{q,\text{agg}}$. Les clusters dans le gel sont selon toute vraisemblance en interaction mutuelle. C'est ce que l'on va maintenant considérer.

Analyse des $S(q)$ des gels en termes de clusters en interactions

Dans le cas général où les clusters de taille importante ($N_{\text{agg}} \gg 1$) sont en interaction, le facteur de structure $S(q)$ des échantillons s'écrit comme :

$$S(q) \approx N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q) S_{\text{agg}}(q) \quad (4.9)$$

Il est difficile d'évaluer a priori même qualitativement la balance des différentes interactions attractives et répulsives entre clusters fractals, car on s'attend à ce qu'elles soient toutes considérablement atténuées par rapport à celles intervenant entre NPM seules. Il est tentant de penser qu'un système où les NPM se sont agrégées jusqu'à former des clusters puis un gel macroscopique sera composé de clusters qui sont eux-aussi en interactions attractives. Néanmoins des systèmes de NP en interactions attractives à courtes distances et répulsives à longues distances peuvent former dans un premier temps des clusters de NP, qui forment ensuite un gel à l'équilibre via une transition vitreuse pilotée par des interactions répulsives entre clusters [107]. La question du bilan des interactions entre clusters est donc légitime et non-triviale.

De façon générale, on s'attend à ce que les facteurs de structure $S_{\text{agg}}(q)$ de clusters en interactions présentent une bosse de corrélation plus ou moins marquée, reliée à la distance la plus probable d_{mp} entre clusters voisins. Si les clusters sont en interaction globalement attractive, ce pic correspond à une distance au contact entre deux clusters, mesurée centre-à-centre ($q_{\text{mp}} = 2\pi/d_{\text{objet}}$, voir p. 84), tandis qu'en cas d'interaction globalement répulsive, cette distance correspond à la distance moyenne entre clusters sans qu'il y ait contact ($q_{\text{mp}} = 2\pi/\bar{d}$, voir p. 84). Dans le cas attractif, cette distance est donc équivalente à un diamètre de cluster, tandis que dans le cas

répulsif cette distance est légèrement plus grande, et prend en compte la portion de solvant entre deux clusters voisins.

Pour localiser la bosse de corrélation et identifier s'il s'agit de clusters au contact ou en interactions répulsives, il est nécessaire de postuler un facteur de forme $N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q)$ pour les clusters et ainsi déterminer une évaluation de leur facteur de structure $S_{\text{agg}}(q)$. Nous avons vu sur les figures 4.14 et 4.15 que dans les sols de clusters nous pouvons ajuster les facteurs de forme des objets par la lorentzienne de l'équation 4.3. Nous proposons donc ici deux facteurs de forme $N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q)$ possibles pour un spectre expérimental $S(q)$ donné, et donc deux valeurs de $R_{g,\text{agg}}$ encadrant une valeur de rayon de giration « réaliste » des clusters. C'est ce que nous illustrons sur la figure 4.16(a).

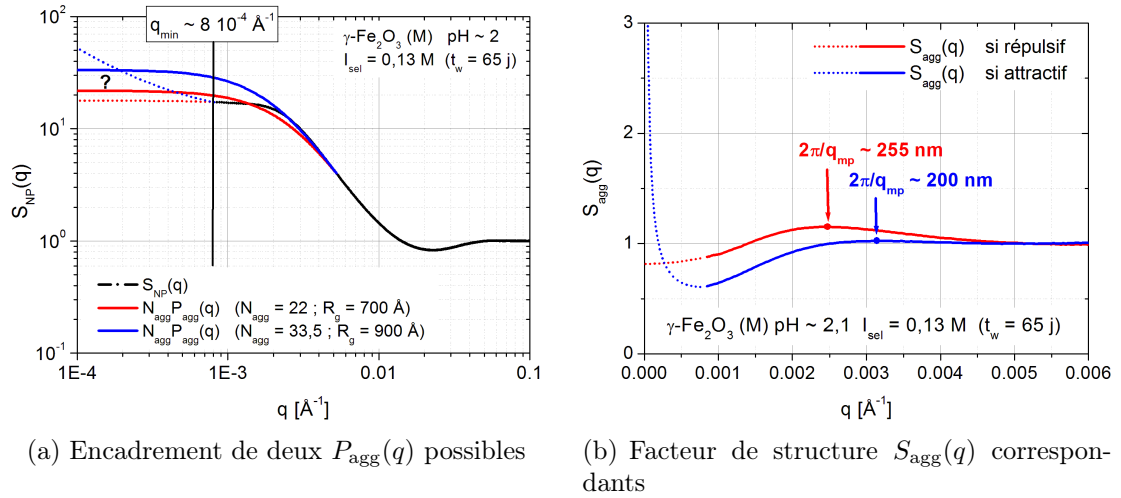


FIGURE 4.16 – Encadrement du spectre $I(q)$ d'un échantillon ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) pH ≈ 2 [TMA NO₃] = 0,13 M) avec deux facteurs de forme $N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q)$ possibles, permettant de calculer un facteur de structure $S_{\text{agg}}(q)$ des clusters (traits pleins). En dehors de la gamme de q explorée, les traits en pointillés sont un guide pour l'œil suggéré par l'invariant de Porod et associés, l'un à un comportement répulsif et l'autre à un comportement attractif.

À partir d'un raisonnement impliquant l'invariant de Porod Q de la suspension, introduit au chapitre 3 dans la section 2.1 p. 87, on peut en déduire que les deux facteurs de formes $N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q)$ postulés mèneront à deux comportements opposés, l'un globalement attractif et l'autre globalement répulsif, illustrés par la figure 4.16(b).

En effet, cette invariant est conservé quelle que soit l'organisation des NPM, sous forme d'une dispersion de NPM sans interaction, sous forme de clusters sans interaction ou encore sous forme de clusters en forte interaction. Nous pouvons donc récrire la condition donnée par la relation 3.45 des trois façons suivantes :

$$Q = \int_0^{\infty} I_{\text{FF}}^0(q) q^2 dq \quad (4.10)$$

$$= \int_0^{\infty} I_{\text{FF}}^0(q) N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q) q^2 dq \quad (4.11)$$

$$= \int_0^{\infty} I_{\text{FF}}^0(q) N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q) S_{\text{agg}}(q) q^2 dq \quad (4.12)$$

où $I_{\text{FF}}^0(q)$ désigne le spectre d'un ferrofluide (FF) sans interaction, $I_{\text{FF}}^0(q) N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q)$ est le spectre d'une dispersion de clusters sans interaction, et enfin le dernier terme $I_{\text{FF}}^0(q) N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q) S_{\text{agg}}(q)$ est le spectre d'une dispersion de clusters en interactions, que l'on peut identifier au spectre $I_{\text{gel}}(q)$ d'un gel.

En pratique, notre gamme de q expérimentale est limitée à petits q à $q_{\text{min}} \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ et notre borne supérieure⁴ à $q_{\text{max}} \approx 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Nous avons donc accès au domaine de Guinier et au domaine de Porod des NPM.

En utilisant la relation 4.10, nous pouvons sans difficulté calculer Q à partir d'un spectre de ferrofluide sans interaction marquée (nous avons utilisé l'échantillon $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) à pH = 2,04 et $I_{\text{sel}} = 0,065$ M), en complétant les domaines à q tendant vers zéro et l'infini dans ce cas simple de NPM sans interaction : le domaine où $q \in [0, q_{\text{min}}]$ est ajusté suivant une loi de Guinier en $\exp(-q^2 R_g^2/3)$, et le domaine où $q \in [q_{\text{max}}, \infty]$ l'est par une loi de Porod des NPM en q^{-4} . Ce domaine de Porod ne dépend d'ailleurs pas de l'organisation des NPM, et représente donc une zone où tous les spectres doivent se superposer⁵.

Puisque la quantité Q est préservée quelque soit la réorganisation des NPM, nous savons que les intégrales 4.11 et 4.12, respectivement pour le cas de clusters sans interaction et en interactions, sont toutes les deux constantes et égales à Q . L'existence d'interactions entre clusters ne modifie que la région à très petits q , dont une partie dans notre gamme d'observation, et une autre en dehors.

En l'absence d'interaction, la gamme non-accessible expérimentalement est parfaitement prévisible puisqu'elle s'apparente à une loi de Guinier que l'on sait prolonger à $q \rightarrow 0$. L'invariant Q calculé avec nos deux facteurs de forme « test » et la relation 4.11 est sans surprise proche de celui calculé à partir du $I_{\text{FF}}^0(q)$ avec la relation 4.10.

En revanche, en présence d'interactions, la gamme non-accessible expérimentalement dépend de la nature attractive ou répulsive des interactions. Par conservation de l'invariant Q , on peut écrire :

$$Q = Q_{q_{\text{max}}}^{\infty} + Q_{q_{\text{min}}}^{q_{\text{max}}} + \int_0^{q_{\text{min}}} I_{\text{FF}}^0(q) N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q) S_{\text{agg}}(q) q^2 dq \quad (4.13)$$

où l'on a introduit la part de l'invariant $Q_{q_{\text{min}}}^{q_{\text{max}}}$ mesuré sur l'échantillon gel qui est accessible expérimentalement sur notre gamme de q :

$$Q_{q_{\text{min}}}^{q_{\text{max}}} = \int_{q_{\text{min}}}^{q_{\text{max}}} I_{\text{gel}}(q) q^2 dq \quad (4.14)$$

et la part de l'invariant $Q_{q_{\text{max}}}^{\infty}$, toujours constant, est celle que l'on déduit du régime de Porod des NPM en q^{-4} , comme dans le cas du ferrofluide seul.

La relation 4.13 nous montre que les deux grandeurs que sont $N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q)$ d'une part et $S_{\text{agg}}(q)$ d'autre part sont liées l'une à l'autre par les constantes Q , $Q_{q_{\text{min}}}^{q_{\text{max}}}$

4. C'est la borne supérieure choisie pour ce calcul, car les points dont nous disposons à $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ sont trop bruités.

5. Rappelons que l'invariant Q dépend toutefois de ϕ_{NP} , et implicitement du volume sondé $V_d = eS$ (voir éq. 3.17 et 3.18 p. 81). On voit qu'une légère variation de l'épaisseur e d'un échantillon à l'autre, liée par exemple à la souplesse des parois (en mica) de la cellule de mesure, peut être corrigée dans nos ajustements en superposant les domaines de Porod de tous ces échantillons, et l'invariant Q est alors conservé entre les différents spectres.

et $Q_{q_{\min}}^{\infty}$ extraites expérimentalement. Selon le choix de $N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q)$, la vérification de cette égalité impose que $S_{\text{agg}}(q)$ dans la gamme de $q \leq q_{\min}$ soit en moyenne inférieur ou supérieur à 1, et donc de type répulsif ou attractif, respectivement. Un pic marqué sous-entend que $S_{\text{agg}}(q)$ redescend ensuite à $q \rightarrow 0$ en dessous de 1, tandis qu'un pic trop faible, suivi d'un trou de corrélation important, laisse présager une remontée du signal $S_{\text{agg}}(q)$ à très petits q , en dehors de notre gamme de vecteur de diffusion.

L'échantillon $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) à $\text{pH} = 2,04$ et $I_{\text{sel}} = 0,065$ M, proche d'un ferrofluide sans interaction, permet de calculer l'invariant comme étant égal à $Q = 2,94 \cdot 10^{-10} \text{ \AA}^{-4}$. Lorsqu'on considère l'échantillon gel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) à $\text{pH} = 2,03$ et $I_{\text{sel}} = 0,13$ M, on calcule la part de l'invariant accessible $Q_{q_{\min}}^{\infty}$ tel que $Q - Q_{q_{\min}}^{\infty} = 0,0003 \cdot 10^{-10} \text{ \AA}^{-4}$. La différence entre les deux valeurs est donc très faible, et doit correspondre à la valeur de l'intégrale dans la relation 4.13, soit environ 0,02% de la valeur totale de Q . Comme cette contribution est trop faible pour sortir des barres d'erreurs de nos mesures quel que soit le choix de $N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q)$ et de $S_{\text{agg}}(q)$, nous ne pouvons pas à cette étape trancher entre une interaction globalement attractive entre clusters et une interaction globalement répulsive.

Toutefois, les deux valeurs de $N_{\text{agg}} P_{\text{agg}}(q)$, utilisées pour encadrer la courbe expérimentale $I(q)$ en fournissant des $S_{\text{agg}}(q)$ « réalistes », fournissent des évaluations de R_g de 700 \AA (cas répulsif) et 900 \AA (cas attractif), soit dans les deux cas plus grand que le rayon de giration mesuré si les clusters avaient été considérés sans interaction ($\sim 500 \text{ \AA}$).

L'évaluation des tailles des clusters pose la question du rapport entre le rayon de giration $R_{g,\text{agg}}$ des clusters et leur rayon physique. Pour une sphère dure, on a $R_g = \sqrt{3/5} R_{H,\text{sphère}}$ (voir p.82) et donc $d_{\text{NP}} = 2 \sqrt{5/3} R_g$ tandis que pour des clusters fractals obtenus par RLCA, on a $R_{H,\text{RLCA}} = R_g$ [88] d'où $d_{\text{agg}} = 2 R_{g,\text{agg}}$.

Les diamètres des clusters ($d_{\text{agg}} \approx 2R_g$) pour cet échantillon sont évalués entre 1400 \AA (répulsif) et 1800 \AA (attractif). Les distances les plus probables d_{mp} issues des $S_{\text{agg}}(q)$ sont chaque fois cohérentes avec ces tailles, car on trouve $d_{\text{mp}} \approx 250$ nm (répulsif) et 200 nm (attractif). On trouve dans les deux cas $\phi_{\text{int}} \sim 7$ à 9% et $\phi_{\text{agg}} \sim 22\%$ à 25%.

La même analyse a été faite pour d'autres échantillons à l'état de gels. Notons que pour le gel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) $\text{pH} \approx 2$ [TMA NO_3] = 0,3 M de la figure 4.15, on trouve des tailles de clusters plus grosses, entre $R_{g,\text{agg}} = 1700 \text{ \AA}$ et $R_{g,\text{agg}} = 2400 \text{ \AA}$, soit des diamètres compris entre 340 nm (répulsif) et 500 nm (attractif), alors que le rayon de giration R_g mesuré pour ce même échantillon s'il est considéré être dans un régime de Guinier est de 900 \AA , soit $d_{\text{agg}} \approx 180$ nm. On trouve ici un ϕ_{int} plus faible ($\sim 2\%$ à 3%) et un ϕ_{agg} plus fort (~ 50 à 100%).

Cette analyse des $S(q)$ des gels fournit donc des tailles entre deux et trois fois plus grandes que les évaluations où l'on considèrerait les clusters sans interaction, même si l'ordre de grandeur de ces tailles est cependant conservé.

Conclusion sur l'apport de la DXPA

L'analyse des échantillons de NPM natives à pH acide par DXPA nous a permis de mettre en évidence que selon les conditions physico-chimiques, principalement pilotées par la force ionique du milieu et le pH, les nanoparticules peuvent être soit

en situation globalement répulsive ($[TMA NO_3] = 0$, $A_2 < 0$), soit en interaction globalement attractives ($A_2 > 0$) conduisant respectivement à la formation de sols de clusters ou de gel. Les sols de clusters présentent une lente cinétique d'évolution vers un état gel, et n'évoluent alors plus à l'échelle accessible en DXPA. À l'état de gel, les échantillons présentent la propriété de se fluidifier sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, et se régénèrent ensuite une fois laissés au repos; on dit pour cela qu'ils sont thixotropes.

Nous avons montré que dans les sols les clusters de NPM avaient une structure fractale de dimension $d_F \approx 2,0 \pm 0,1$ qui est compatible avec une cinétique d'agrégation de type RLCA, déterminée de deux façons indépendantes, à q intermédiaires par la pente des spectres, et à petits q à partir de la taille R_g et la masse N_{agg} des clusters dans le régime de Guinier.

Pour les échantillons gels, nous avons montré successivement une évolution des sols de clusters vers des gels macroscopiques sur des temps longs ($t_w \approx 65$ j), et une cinétique plus rapide de régénération de « gel secoué » ($t_r \approx 1$ h). Nous avons montré qu'il existe une rupture de pente des $S(q)$ à très petits q correspondant à une rupture de l'auto-similarité dans le gel.

L'interprétation de cette rupture est étayée par des arguments de conservation de la fraction volumique ϕ_{NP} en NPM qui ont montré que la fraction volumique en clusters ($\phi_{agg} \sim 25\%$ à 100%) devient très proche de l'unité, et donc que les clusters sont nécessairement organisés en arrangement plus denses au sein du gel que ne le sont les NPM dans les clusters ($\phi_{int} \sim 2\%$ à 6%).

La taille de ces clusters a par ailleurs été évaluée en proposant un ajustement du facteur de forme $N_{agg} P_{agg}(q)$ par une lorentzienne et du facteur de structure $S_{agg}(q)$ dans deux situations limites : un cas globalement répulsif et un cas globalement attractif. Cet encadrement est rendu réaliste en considérant un argument d'invariant de diffusion de rayonnement. La gamme de q trop restreinte de l'expérience ne nous a pas permis de trancher entre les deux situations, mais les tailles de clusters qui en sont déduites sont de 1,6 à 2,5 fois plus grandes que celles déduite d'une simple analyse en termes de régime de Guinier sans interaction, mais restant cependant du même ordre de grandeur.

Nous allons tenter de trancher entre l'une des deux hypothèses, de clusters attractifs ou répulsifs, en observant dans l'espace direct la taille des inhomogénéités à plus grande échelle, au microscope optique, à défaut de pouvoir sonder à plus petits q dans l'espace réciproque. C'est que nous nous proposons de faire dans la section suivante.

3.7 Observation des gels en microscopie optique

Pour sonder les inhomogénéités des échantillons gels à plus grande échelle, nous avons effectué des observations en microscopie optique.

Conditions expérimentales de l'observation

Les observations sont réalisées avec un microscope optique inversé Leica en lumière blanche dans des cellules de verre d'épaisseur $e = 0,1$ mm, avec un objectif de grossissement $\times 40$. Ces cellules sont fabriquées avec une lame et une lamelle

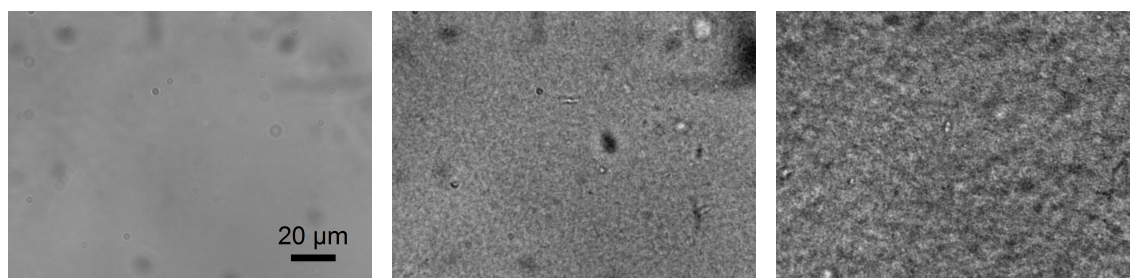
espacées par du parafilm fondu par chauffage à $T \sim 50^\circ\text{C}$, puis solidifié après refroidissement, en maintenant une ouverture pour pouvoir y introduire l'échantillon à observer. Après le remplissage de la cellule, l'ouverture n'est pas gênante puisque les échantillons gels se régénèrent et donc ne coulent pas, mais elle est toutefois obturée avec un peu de parafilm, sans assurer cependant une étanchéité contre l'évaporation. En raison de la forte absorption de la lumière par les NPM de ferrite de cobalt, seuls les gels à base de maghémite ont été étudiés ainsi, et même pour ces derniers, l'absorption importante de la puissance lumineuse de la lampe du microscope peut contribuer à chauffer légèrement l'échantillon tout au long de son observation, et augmenter l'agitation thermique ambiante du gel.

Résultats expérimentaux

Lors de leur observation en microscopie, les échantillons ont environ $t_w \approx 50$ j. Nous présentons ici trois échantillons, parmi lesquels :

- un sol bien stabilisé avant ajout de sel ;
- deux gels prenant en masse dès $t_w \approx 0$ et ici régénérés après avoir été secoués pour le remplissage de la cellule.

Puisqu'il s'agit de systèmes n'évoluant pas ou plus, l'âge des échantillons n'est donc pas pertinent et ne représente pas un problème pour la comparaison de ces trois échantillons. Aucune inhomogénéité macroscopique n'est visible par inspection à l'œil nu dans chacun de ces trois échantillons.



(a) sol $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) $\text{pH} \approx 3$; $I_{\text{sel}} = 0$ M (b) gel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) $\text{pH} \approx 2$; $I_{\text{sel}} = 0,3$ M (c) gel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (P) $\text{pH} \approx 2$; $I_{\text{sel}} = 0,4$ M

FIGURE 4.17 – Prises de vue d'échantillons de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en grossissement $\times 40$.

La figure 4.17 présente une prise de vue au microscope de chacun de ces trois échantillons. Le premier apparaît parfaitement homogène, tandis que les deux autres présentent clairement une granulosité caractéristique d'inhomogénéités de tailles microniques, mais sans grosses vacuoles ou gros amas de clusters. À l'œil nu, l'absence de vacuole ou de poches de surnageant confirme cette observation. Ceci ne coïncide pas avec les observations menées par microscopie optique sur les gels thixotropes de NPM natives dans les références [104, 105], où une synérèse était observée à différentes échelles⁶. Ici l'organisation des NPM en clusters conduit à une macrostructure quasiment homogène au-delà de quelques microns. On remarque que la granulosité

6. c'est-à-dire une expulsion de solvant depuis la phase solide

est plus fine pour l'échantillon gel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) $\text{pH} \approx 2$; $I_{\text{sel}} = 0,3$ M, et devient plus marquée pour le gel $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (P) à $\text{pH} \approx 2$; $I_{\text{sel}} = 0,4$ M.

Une évaluation de la taille maximale des inhomogénéités spatiales dans le gel est intéressante, car elle peut permettre de déterminer si les clusters observés en DXPA sont en interaction attractives ou répulsives : s'ils sont répulsifs, ils se tiennent à l'écart les uns des autres et la structure devient homogène à l'échelle du microscope, tandis que s'ils sont attractifs, ils peuvent former des structures inhomogènes beaucoup plus grandes, telles que des « super-clusters », compatibles avec des facteurs de structure des clusters $S_{\text{agg}}(q)$ attractifs (voir figure 4.16(b)).

L'analyse de cette granulosité appelle quelques précautions : D'abord, il s'agit d'une image de transmission correspondant à une projection en deux dimensions de l'arrangement des NPM dans le gel tridimensionnel, ce qui nous fait perdre de l'information. Ensuite, les fluctuations temporelles de l'échantillon aux temps inférieurs aux temps de pose de la caméra ($\sim 0,04$ s pour 25 Hz) peuvent contribuer à lisser la rugosité observée.

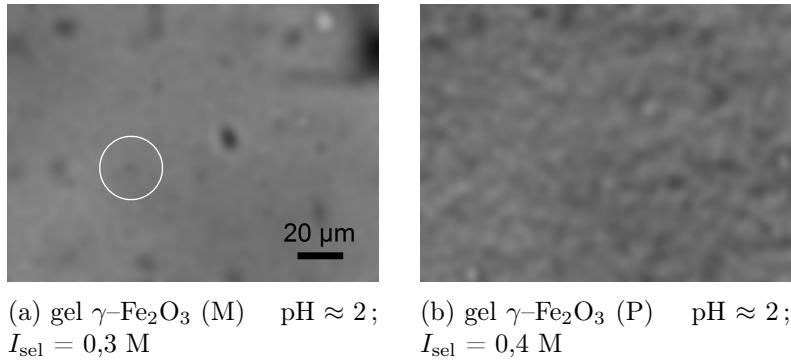


FIGURE 4.18 – Prises de vue d'échantillons de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en grossissement $\times 40$ lissées par un filtre gaussien de rayon $r_{\text{gauss}} = 2$ μm . Pour fixer les idées, le cercle blanc localise une tache noire artificiellement introduite, de diamètre $d \approx 2$ μm devenue méconnaissable après filtrage.

L'analyse des images 2D en composantes de Fourier présente l'intérêt de fournir une mesure moyennée des distances caractéristique apparaissant dans l'image, mais elle n'est pas satisfaisante car elle ne met en valeur aucun pic de structure, et s'apparente trompeusement à une figure de diffusion qu'on ne peut rigoureusement analyser comme telle. La mesure pertinente de la taille maximale des structures visibles n'est alors pas facilitée.

Une estimation de la taille maximale des inhomogénéités peut être donnée en lissant les détails des images par convolution avec un filtre gaussien, dont la largeur à mi-hauteur est augmentée jusqu'à ce que l'image paraisse homogène. Sur la figure 4.18 nous avons représenté les deux gels déjà vus sur la figure 4.17, avec un filtre ajusté à $r_{\text{gauss}} = 2$ μm . Les taches noires persistant sur les images sont des artefacts de l'objectif.

Les tailles des inhomogénéités ainsi déterminées sont d'environ 2 μm pour le premier échantillon gel ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) $\text{pH} \approx 2$; $I_{\text{sel}} = 0,3$ M) tandis qu'elles atteignent 5 μm pour le second ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (P) à $\text{pH} \approx 2$; $I_{\text{sel}} = 0,4$ M). Rappelons les tailles

des clusters de NPM des échantillons déterminées par DXPA pour ces échantillons : nous trouvons respectivement un $R_{g,agg}$ de 250 nm et 420 nm, soit une différence minimale d'un ordre de grandeur entre les deux échelles. On peut donc considérer que les clusters de NPM dans les gels forment eux-mêmes une super-structure d'objets en interactions attractives. Aux dimensions plus grandes, le gel semble avoir adopté une structure homogène qui n'évolue plus jusqu'à l'échelle macroscopique.

Limites de la microscopie optique

Dans cette étude des gels au microscope, nous avons observé nos échantillons dans l'espace réel en lumière blanche, puis nous avons analysé les images en tentant de quantifier les inhomogénéités des échantillons sur nos prises de vues.

Une étude plus propre est possible au microscope : en focalisant l'optique du microscope sur le plan objet ou le plan de Fourier de l'objet, ce qui est possible avec une lentille de Bertrand, on peut tour à tour visualiser l'échantillon dans l'espace réel ou procéder à une mesure de diffusion de la lumière 2D dans l'espace réciproque. Ce dispositif nécessite cependant de travailler en lumière monochromatique et d'étalonner la distorsion des focales [302]. Pour ces raisons une amélioration de notre montage de microscopie est prévue. L'accès à l'espace réciproque permettra en outre d'analyser les fluctuations spatiales et temporelles du signal diffusé pour sonder les propriétés dynamique de ces gels thixotropes. Les gels et les verres colloïdaux présentent en effet des caractéristiques non-ergodiques bien différentes que l'on peut distinguer par leur dépendance en q et en t [106, 303, 304].

Une étude de ces fluctuations par analyse d'auto-corrélation permettrait d'accéder aux propriétés dynamiques de ces gels. Les films enregistrés sur microscope à l'aide d'une caméra CCD fonctionnant à 25 Hz montrent justement d'importantes fluctuations dynamiques des échantillons qui traduisent un « grouillement » des clusters lié à l'agitation thermique du milieu. Ces fluctuations temporelles locales sont liées aux temps caractéristiques de relaxation du système, et peuvent permettre d'identifier la présence d'objets indépendants. Dans nos spectres de DXPA, ces fluctuations temporelles ont été moyennées et sont donc perdues. Elles n'ont pas non plus été prises en compte dans nos observations de microscopie. Pour approfondir notre compréhension de ces systèmes, l'étude de ces fluctuations devrait être à l'avenir poursuivie par DLS.

Pour accéder aux propriétés de relaxation dynamique de nos échantillons, nous avons choisi ici de procéder à de faibles perturbations mécaniques de nos systèmes que nous laissons ensuite relaxer. La relaxation de sols et de gels secoués est suivie à l'aide d'une technique de relaxation de biréfringence magnéto-induite en champ faible, qui exploite les propriétés magnétiques des NPM pour induire une perturbation mécanique sur les clusters mobiles présents dans nos échantillons.

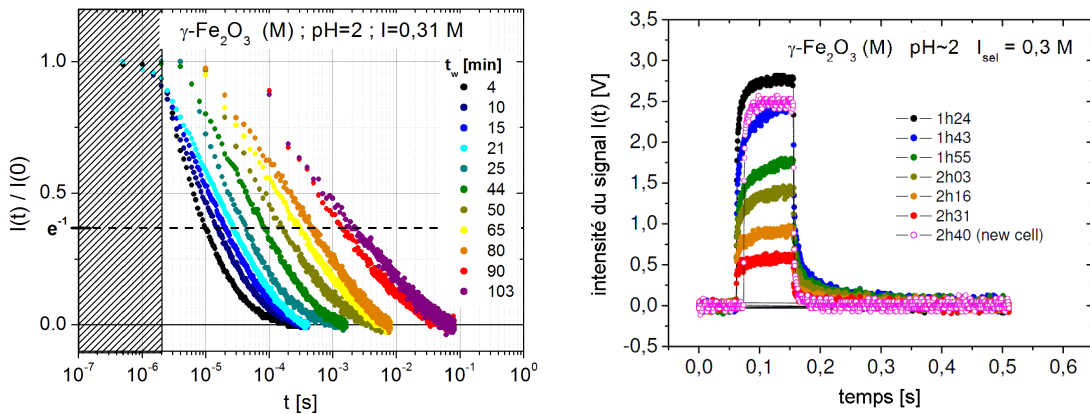
4 Dynamique de relaxation des clusters de NPM natives

La relaxation de biréfringence magnéto-induite en champ faible est une technique décrite au chapitre 3 p. 104, et est utilisée pour sonder la dynamique orientationnelle

d'objets magnétiques dispersés en solution.

Appliquée à des systèmes de NPM organisées en clusters, elle permet de fournir une estimation de la taille hydrodynamique de ces clusters, à condition que ces derniers soient libres de tourner, pour pouvoir suivre leur relaxation orientationnelle sous l'effet de l'application ou de la coupure d'un champ magnétique faible. C'est ce que nous voyons sur l'exemple de mesure de biréfringence magnéto-induite présenté sur la figure 4.19(a) (nous reviendrons plus tard sur l'analyse de cette figure), où l'on voit que le signal diminue à mesure que le système évolue vers un état gel, et que de moins en moins de clusters restent libres dans l'échantillon. Cette technique est donc plutôt adaptée à l'étude des sols de clusters encore liquides, ou des gels secoués en cours de régénération, aucun signal n'étant perceptible dans les gels « pris en masse » [104].

Notons que nous ne procédons ici qu'à des mesures de relaxation libre observées après coupure d'un champ magnétique, car le temps de relaxation de montée du signal de biréfringence est trop proche du temps de relaxation de descente (le temps brownien) pour contenir une information complémentaire fiable sur les clusters.



(a) Croissance des clusters pour $t_w \leq 1 \text{ h } 24 \text{ min}$.

(b) Gélification de l'échantillon pour $t_w \geq 1 \text{ h } 24 \text{ min}$.

FIGURE 4.19 – Cinétique de « première prise en gel » de l'échantillon $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) à $\text{pH} \approx 2$ [TMA NO_3] = 0,3 M étudiée par relaxation de biréfringence en fonction de l'âge t_w de la préparation dans une seule et même cellule (série 2). Le signal du gel marqué « new cell » est lui un gel déjà pris en masse puis secoué et observé avant sa régénération après le remplissage d'une nouvelle cellule.

Pour étudier la dynamique de relaxation des clusters de NPM natives, nous avons étudié deux séries d'échantillons en sélectionnant les nanoparticules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) :

1. La première série est celle qui a été étudiée en DXPA, mais environ 10 jours après leur synthèse. Certains échantillons ont entre temps évolué vers des gels, trahissant des phénomènes de vieillissement à temps longs dans des échantillons qui apparaissaient comme des sols stables. Il s'agit donc d'une série d'échantillons d'âge t_w fixe mais de composition, taille, pH et force ionique variés.
2. La deuxième série d'échantillons a été préparée à la suite de cette observation dans le but de suivre le processus de vieillissement, tout particulière-

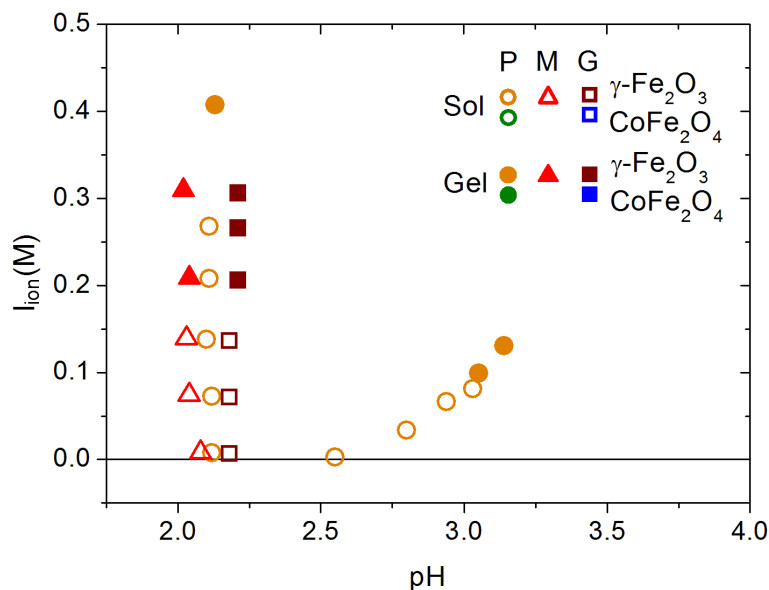


FIGURE 4.20 – Diagramme sol–gel des échantillons de NPM natives étudiés en biréfringence en fonction de la force ionique I_{ion} et du pH, observée à environ $t_w \approx 9$ à 12 jours après leur préparation.

ment à l’aide de la relaxation de biréfringence magnéto-induite. C’est une série d’échantillons de composition ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), de taille (M) et de pH fixes, mais de force ionique I_{ion} et d’âge t_w variés (voir les ronds noirs sur la figure 4.2 et un aperçu des relaxations sur la figure 4.19).

Nous allons donc nous intéresser successivement aux deux séries d’échantillons, qui nous fournissent des informations complémentaires sur ces systèmes.

4.1 Série 1 : Relaxation des sols âgés de $t_w \sim 10$ jours

Nous avons reporté sur la figure 4.20 l’état macroscopique sol ou gel des échantillons, observé au moment de l’étude en biréfringence, donc avec un âge de $t_w \approx 9$ à 12 jours.

On remarque que la transition sol–gel s’est déplacée à des forces ioniques plus faibles. Les gels complètement pris n’ont effectivement plus de signal de biréfringence. La relaxation d’un gel secoué a été étudié par Hasmonay *et al.* [104] et est un processus complexe. Notons que l’on retrouve ici les principaux résultats de ce travail sur lequel nous reviendrons plus tard. Nous nous consacrons ci-dessous à l’étude d’échantillons encore macroscopiquement sols pour lesquels la relaxation de la biréfringence peut être utilisée pour estimer le temps de relaxation brownien de clusters en rotation libre.

Par ailleurs, la maghémite présente un coefficient d’absorption de la lumière beaucoup plus faible que la ferrite de cobalt pour la longueur d’onde $\lambda = 650$ nm, c’est-à-dire la longueur d’onde de fonctionnement standard de notre dispositif de mesure de biréfringence dynamique. Pour ces deux raisons, nous nous sommes limité à sonder dans un premier temps les temps de relaxation d’échantillons liquides à base de maghémite, avec le montage standard à 650 nm.

Le montage de mesure de la biréfringence dynamique dans l'infra-rouge (présenté p. 104) a été néanmoins testé avec succès sur des échantillons à base de CoFe_2O_4 n'appartenant pas à l'une des deux séries utilisées ici. Pour le travail présenté ici, nous nous limiterons par soucis de clarté à l'analyse des deux séries d'échantillons à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Effet de la force ionique I_{ion}

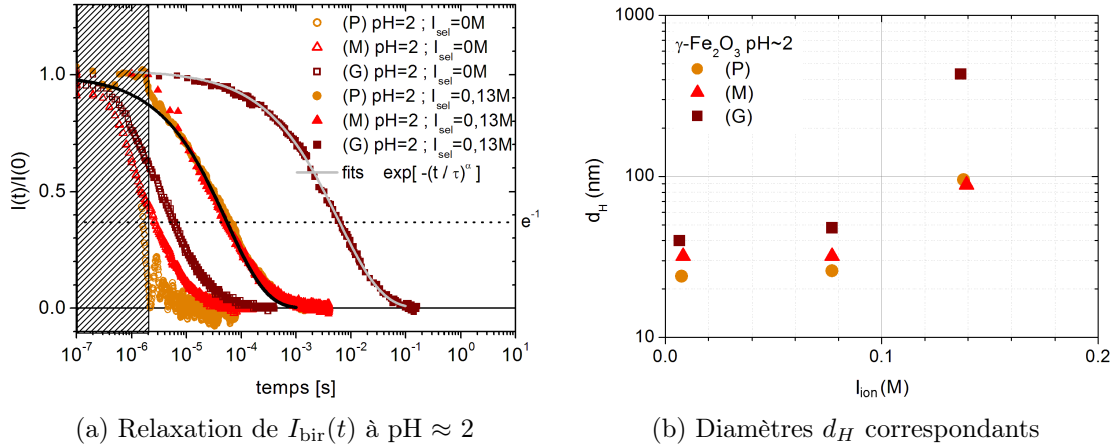


FIGURE 4.21 – Relaxation libre de biréfringence magnéto-optique d'échantillons sols à base de NPM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à $\text{pH} \approx 2$ et d'âge $t_w \approx 9 - 12$ jours. La zone hachurée à temps courts n'est pas résolue par notre montage. On note que les relaxations à temps longs sont bien ajustées par des exponentielles étirées.

Sur la figure 4.21(a) nous avons présenté les relaxations des échantillons préparés à $\text{pH} \approx 2$ et à différentes forces ioniques. Les échantillons à $[\text{TMA NO}_3] \approx 0,065$ M n'y sont pas représentés pour favoriser la lisibilité de la figure, car ils présentent des temps de relaxation quasi-identiques à ceux sans ajout de sel ($[\text{TMA NO}_3] = 0$ M). On voit que les relaxations de biréfringence suivent une décroissance en exponentielle étirée du type $\exp(-(t/\tau_H)^\alpha)$ avec un temps de relaxation τ_H et un coefficient d'étirement α , que l'on détermine avec un ajustement. Le temps de relaxation τ_H est toutefois directement lisible sur la courbe au point d'intersection avec la ligne horizontale de hauteur e^{-1} .

Dans l'hypothèse où la relation 3.77 introduite p. 107 est applicable, nous pouvons estimer la taille hydrodynamique moyenne \bar{d}_H des agrégats à partir du temps de relaxation moyen $\bar{\tau}_H$ des clusters défini par la relation 3.79 pour tenir compte du coefficient d'étirement α . Exprimé en fonction de τ_H et α , le diamètre moyen \bar{d}_H s'écrit :

$$\bar{d}_H = \left[\frac{6 k_B T \tau_H}{\pi \eta \alpha} \Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right) \right]^{1/3} \quad (4.15)$$

Pour fixer les idées, le paramètre correctif $(1/\alpha)\Gamma(1/\alpha)$ vaut 1,13 pour $\alpha = 0,80$ et vaut 1,7 pour $\alpha = 0,55$. La correction de \bar{d}_H associée est alors de +4% et +20% respectivement.

Notons que la valeur de τ_H ainsi déterminée majore la taille des objets car elle correspond principalement à une estimation de leur plus grande dimension L s'ils sont anisotropes, car le frottement visqueux dépend alors surtout de L^3 (voir équation 1.101 p. 48). Par ailleurs les interactions entre agrégats peuvent augmenter la friction effective du milieu et par conséquent majorer la valeur du temps τ_H mesuré [293, 305]. Enfin parce que la technique de biréfringence mesure un moment élevé de la distribution de taille des clusters, situés entre $\langle d^6 \rangle$ et $\langle d^9 \rangle / \langle d^3 \rangle$ [306]. Rappelons aussi que la technique de biréfringence magnéto-optique ne permet pas de détecter les plus petites NPM dans les suspensions polydisperses quand elles sont au voisinage de la transition superparamagnétique de Néel, et qu'alors la biréfringence magnéto-induite devient négligeable [223].

En l'absence de sel, la force ionique est de l'ordre de $I_{\text{ion}} \approx 0,01$ M et les NPM sont encore bien stabilisées; le temps caractéristique τ_H et l'exposant α correspondent alors à leur taille hydrodynamique moyenne \bar{d}_H , un peu majorée par les effets cités précédemment. Notons également que nous sommes limités à temps courts par le temps de réponse du détecteur qui est d'environ $2 \mu\text{s}$ (zone hachurée sur la figure 4.21(a)).

Lorsqu'on ajoute du sel, le temps de relaxation des échantillons augmente, signalant l'apparition de clusters de NPM. Le temps de relaxation des échantillons augmente de plus de trois décades avant d'atteindre l'état de gel. Ce résultat avait déjà été observé entre échantillons sols et gels en faisant varier cette fois le pH [104].

Les tailles hydrodynamiques d_H des clusters simplement déduites de la relation 4.15 sont représentées sur la figure 4.21(b) et s'étendent jusqu'à 420 nm à $[\text{TMA NO}_3] \approx 0,13$ M pour les clusters de grosses NPM (G). Cela correspond à des tailles hydrodynamiques d'un ordre de grandeur plus grandes que les tailles mesurées avant l'agrégation, ce qui était également le cas lors des mesures de DXPA entre les sols de NPM sans sel ajouté et ceux avec beaucoup de sel, tout proche de la transition sol-gel. Néanmoins, les tailles de cluster d_H mesurées ainsi dans un sol de clusters encore liquide sont sensiblement plus grandes que les tailles des clusters fractals mis en évidence par DXPA.

Cela peut s'expliquer par plusieurs effets combinés : d'abord les tailles mesurées par biréfringence sont majorées par la sensibilité de cette technique expérimentale aux gros objets, quelle que soit leur structure interne. Ensuite, en DXPA on détermine une taille de cluster sur un critère d'organisation interne, tandis que la biréfringence définit les objets observés par leur propriétés de friction, donc changeant dès que des connexions entre clusters voisins apparaissent. Si ce type de connexion est omniprésent dans les gels complètement pris et rend impossible toute mesure de biréfringence, la présence de quelques connexions suffit à expliquer les tailles légèrement supérieures observées en biréfringence.

Intéressons-nous également à la dépendance de la taille des objets en fonction du pH.

Effet du pH

La relaxation de biréfringence magnéto-optique présente aussi une forte dépendance en pH à force ionique à peu près constante ($I_{\text{sel}} = 0,065$ M), d'après la figure 4.22(a). Pour les trois tailles de NPM on observe une augmentation des temps

de relaxation τ_H jusqu'à trois ordres de grandeur, passant de quelques microsecondes à pH ~ 2 à quelques millisecondes à pH ~ 3 . On remarque que l'ordre des temps de relaxations τ_H entre les deux valeurs de pH semblent s'inverser, et l'allure des courbes de relaxation ne correspond plus tout à fait à une exponentielle étirée. La cinétique de gélification à pH ~ 3 apparaît donc moins claire et semble beaucoup plus irrégulière qu'à pH ~ 2 . Les tailles hydrodynamiques déduites des temps τ_H sont illustrées sur la figure 4.22(b).

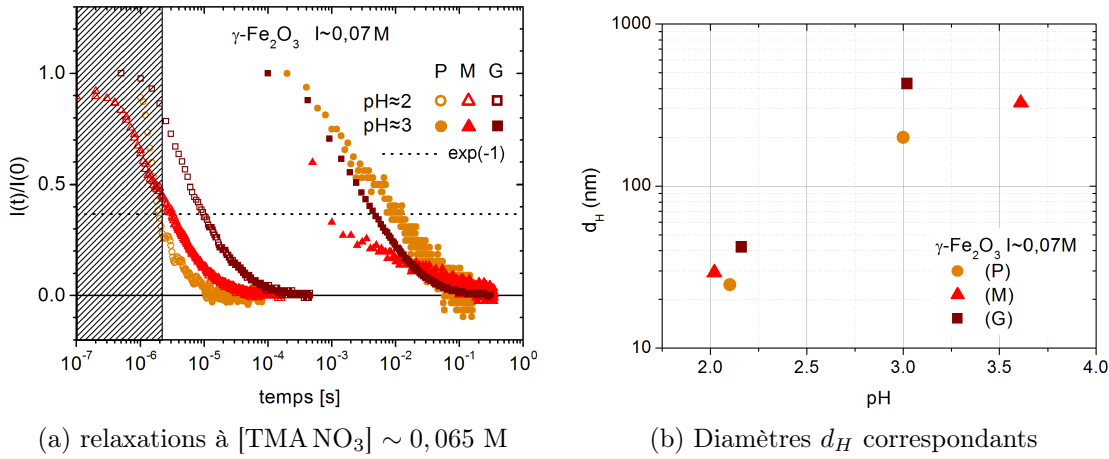


FIGURE 4.22 – Relaxation libre de biréfringence magnéto-induite d'échantillons γ - Fe_2O_3 à $[\text{TMA NO}_3] = 0,065 \text{ M}$ et d'âge $t_w \approx 9$ à 12 jours. Les relaxations à pH ≈ 3 apparaissent plus irrégulières.

Cette série d'échantillons présente l'inconvénient de n'avoir été mesurée qu'à un âge d'environ $t_w \approx 10$ jours, bon nombre d'échantillons étant déjà devenus gels et d'autres ayant trop évolué pour être comparés à leurs analyses de DXPA. Nous poursuivons donc notre étude avec une seconde série d'échantillons, dont on suit également l'évolution des propriétés de relaxation au cours du temps t_w .

4.2 Série 2 : Évolution de la relaxation lors de la « première prise en gel »

La seconde série d'échantillons est issue d'une nouvelle préparation spécialement réalisée pour pouvoir sonder la cinétique de vieillissement de ces systèmes, et correspond aux NPM de γ - Fe_2O_3 (M) de pH ≈ 2 . La force ionique I_{ion} et le pH de ces échantillons est reportée avec des points noirs sur la figure 4.2 présentée p. 116.

Conditions expérimentales des mesures

Pour suivre cette cinétique de vieillissement, les échantillons sont placés dans une cellule optique juste après leur synthèse pour mesurer la relaxation de leur signal de biréfringence magnéto-induite. Le signal de chaque échantillon est suivi au cours du temps sans le changer de cellule.

Lors des différentes mesures de relaxation, les pulses de champ magnétique (d'amplitude $H \sim 5,6 \text{ kA/m} \sim 70 \text{ Oe}$ et de durée de pulse $T_{\text{pulse}} \sim 0,1 \text{ s}$) appliqués sur

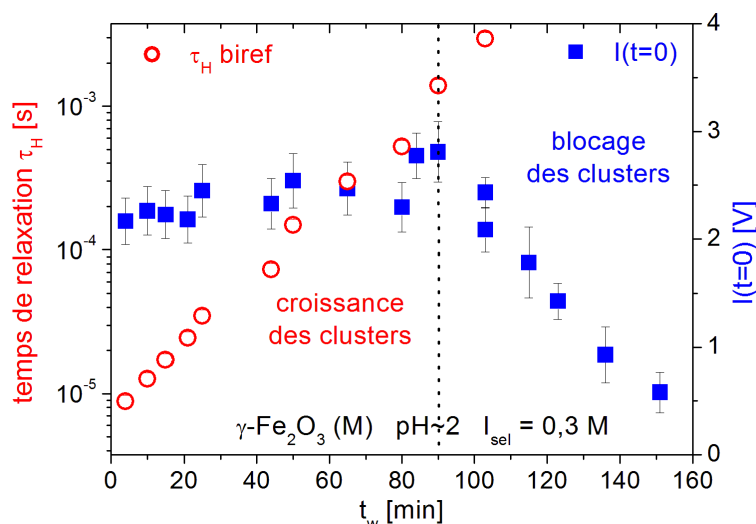


FIGURE 4.23 – Mise en évidence de la croissance des clusters puis de leur blocage lors de la première prise en gel. $I_{\text{bir}}^0 = I_{\text{bir}}(t = 0)$: intensité du signal de biréfringence à la coupure du champ magnétique appliqué ; τ_H : temps caractéristique de relaxation du signal ; t_w : âge de l'échantillon.

l'échantillon perturbent localement le système pour le rendre biréfringent, et pourraient éventuellement modifier la cinétique d'évolution de ce dernier. Néanmoins, la proximité du temps caractéristique de montée et de descente de la biréfringence nous montre que la rotation de chacun des clusters sous l'effet du (faible) champ magnétique utilisé suit une dynamique d'alignement sous champ qui est comparable à la réorientation brownienne en l'absence de champ. Les clusters tournant aussi vite et aussi fréquemment sans champ que lors de l'application du pulse de champ magnétique, l'action de ce dernier peut alors être simplement perçue comme une forme de synchronisation de l'agitation thermique des clusters libres du milieu, sans conséquence sur l'agitation rotationnelle moyenne des clusters. La courte exposition aux pulses et leur faible intensité nous permettent donc de considérer que les pulses de champ magnétique ne perturbent pas significativement la cinétique d'évolution des échantillons observés.

Résultats expérimentaux

La relaxation de biréfringence magnéto-induite sur la série d'échantillons $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) $\text{pH} \approx 2$ est étudiée au cours du temps d'attente t_w pour différentes concentrations de sel $[\text{TMA NO}_3]$ ajouté.

Les grandeurs pertinentes à mesurer dans cette étude cinétique sont l'augmentation du temps de relaxation τ_H au cours du vieillissement t_w de l'échantillon, et la variation de l'intensité I_{bir}^0 du signal de biréfringence à saturation, avant la décroissance, lors de la coupure du champ.

La relaxation de l'échantillon à $[\text{TMA NO}_3] = 0,3 \text{ M}$ a été illustrée sur les figures 4.19(a) et 4.19(b) p.142. Pour cet échantillon, on montre dans un premier temps que l'échantillon encore liquide présente un temps caractéristique de relaxation τ_H augmentant avec son âge t_w alors que le signal de biréfringence I_{bir}^0 reste

globalement constant. Puis dans un second temps le signal s'effondre, ne permettant plus une mesure satisfaisante du temps de relaxation de biréfringence. Ces deux observations sont présentées en parallèle sur la figure 4.23. Cette mesure identifie donc une phase de croissance des clusters (évoluant typiquement de $d_H \sim 30$ nm à 200 nm) suivie d'une phase de blocage, au cours de laquelle les clusters percolent au réseau macroscopique et ne sont plus libres de tourner sous l'effet du (faible) champ magnétique appliqué. Au début de la phase de blocage des clusters, τ_H est de l'ordre de quelques millisecondes.

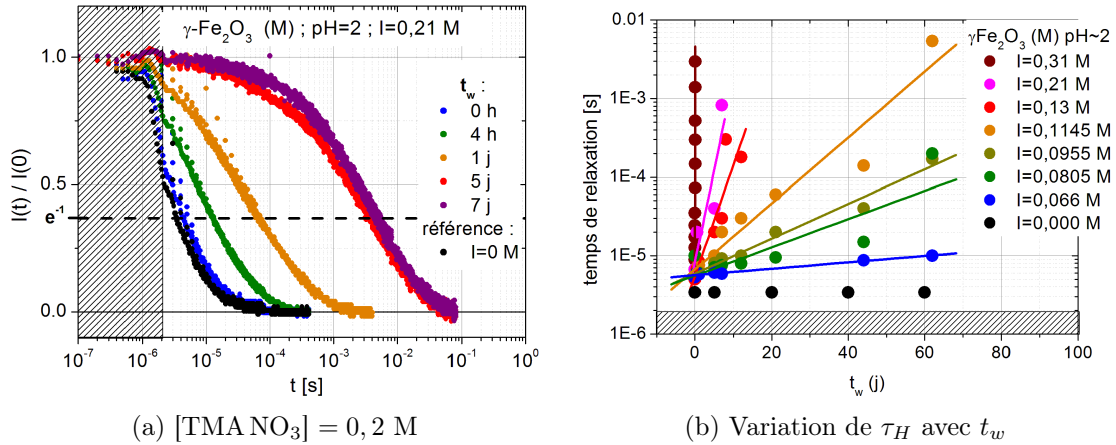


FIGURE 4.24 – Relaxation de biréfringence d'échantillons de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) à $\text{pH} \approx 2$ et $[\text{TMA NO}_3]$ variable, étudiée en fonction de l'âge t_w de la préparation.

La figure 4.24(a) illustre le vieillissement au cours du temps de l'échantillon à $[\text{TMA NO}_3] = 0,2$ M et permet une comparaison au cours du temps t_w de la phase de croissance des clusters avec le cas $[\text{TMA NO}_3] = 0,3$ M de la figure 4.19.

Les temps de relaxations mesurés évoluent dans les deux cas sur trois décades, ce qui correspond à une augmentation de la taille des objets d'environ un ordre de grandeur. Cependant, les temps t_w nécessaires pour former des gros clusters sont très différents, de l'ordre de l'heure pour $[\text{TMA NO}_3] = 0,3$ M contre quelques jours pour $[\text{TMA NO}_3] = 0,2$ M.

La comparaison avec les autres échantillons moins salés met également en évidence une évolution des sols sur des temps beaucoup plus lents comme l'illustre la figure 4.24(b). Le vieillissement des échantillons s'accompagne donc d'une croissance de clusters d'autant plus rapide que la force ionique I_{ion} est élevée.

On remarque que les temps de relaxation mesurés pour les clusters à $t_w \rightarrow 0$ sont légèrement plus élevés que le temps de relaxation des NPM sans ajout de sel, comme si tous les échantillons salés formaient dès t_w des doublets de particules. Il est possible que de tels noyaux soient alors à l'origine d'un processus de nucléation-croissance des clusters.

La cinétique de croissance des clusters admet une loi en exponentielle croissante avec un temps caractéristique τ_w , déterminé comme :

$$\tau_H = \tau_H^0 \exp(+t_w/\tau_w) \quad (4.16)$$

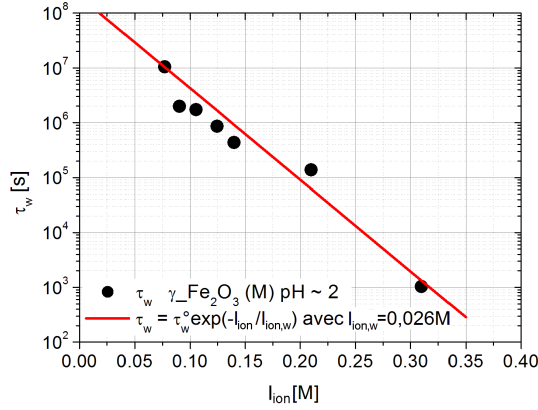


FIGURE 4.25 – Temps caractéristique de croissance τ_w des clusters en fonction de la force ionique I_{ion} du milieu (échantillon $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) à $\text{pH} \approx 2,1$). On constate en pratique une évolution en exponentielle décroissante.

où τ_H^0 représente le temps de relaxation des échantillons à âge nul, voisin du temps de relaxation $\tau_{H,(I_{\text{ion}}=0)}$ des NPM seules. Les échantillons atteignent la phase gel de blocage des clusters pour τ_H de l'ordre de la milliseconde, à $t_w^{\text{gel}} \sim 5\tau_w$. Les temps de gélification t_w^{gel} ainsi déterminés sont en accord avec les profils d'intensité diffusée $I(q)$ mesurés en DXPA sur les échantillons de la série 1 observés à $t_w = 16$ j et 65 j, et présentés sur la figure 4.10 p. 128.

Lorsque l'on représente en échelle semi-logarithmique sur la figure 4.25 les différents temps caractéristiques de croissance τ_w des échantillons en fonction de la force ionique I_{ion} du milieu, on fait apparaître une dépendance de τ_w avec I_{ion} ajustable avec une exponentielle décroissante de type $\tau_w = \tau_w^0 \exp(-I_{\text{ion}}/I_{\text{ion},w})$. Néanmoins, cette dépendance de τ_w avec I_{ion} , fait intervenir une force ionique caractéristique $I_{\text{ion},w} = 0,026$ M qu'il est difficile d'interpréter sans procéder à une analyse du potentiel d'interaction entre NPM. Nous proposons donc une discussion des résultats en considérant un potentiel d'interaction de paire entre NPM dans un modèle de type DLVO, modifié par les interactions dipolaires magnétiques.

Discussion des résultats

Nous pouvons rechercher l'explication de la variation de τ_w avec la force ionique I_{ion} du milieu dans une description de type DLVO modifié, où l'on prend en compte les interactions attractives et répulsives entre NPM natives. Cette approche a été proposée notamment par Campos *et al.* dans l'étude de systèmes thixotropes similaires aux nôtres [105]. Nous utilisons le modèle DLVO modifié introduit dans le chapitre 1 dans la section 1.1 p. 3. La faible fraction volumique en NPM valide l'approche LSA utilisée dans ce modèle pour décrire les répulsions électrostatique entre NPM. Nous utilisons ici ce modèle DLVO modifié pour rechercher un paramètre pertinent permettant de relier les grandeurs macroscopiques caractéristiques des échantillons, telles que la force ionique I_{ion} et le pH, à une grandeur locale pilotant l'agrégation des NPM.

Nous connaissons la force ionique I_{ion} du milieu qui est déduite de la quantité de sel $[\text{TMA NO}_3]$ ajouté et du pH (relation 4.1). Pour appliquer ce modèle, nous

avons également besoin de connaître le potentiel électrostatique de surface Ψ_0 , ou de façon équivalente, la densité de charge de surface σ des NPM.

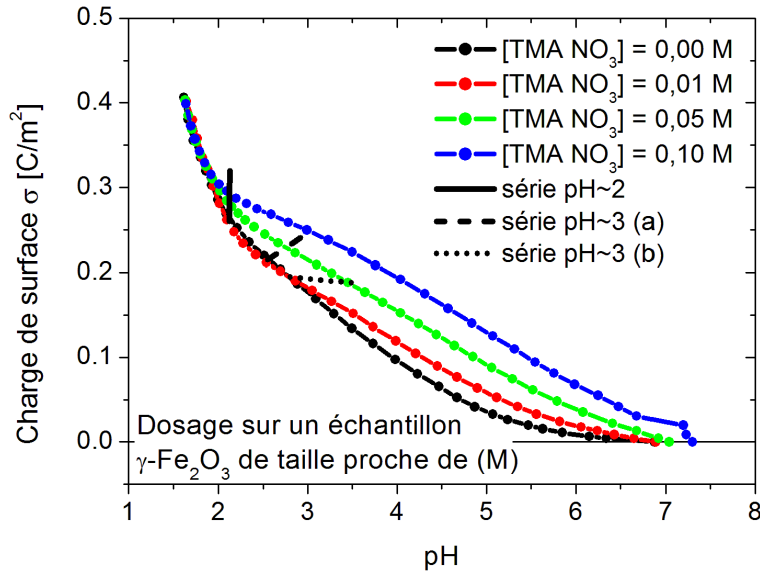


FIGURE 4.26 – Densité de charge de surface σ de NPM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de taille moyenne, voisines de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M), en fonction du pH pour différentes concentrations en $[\text{TMA NO}_3]$ (caractéristiques de ces NPM : $d_0^{\text{VSM}} = 10$ nm, $\sigma^{\text{VSM}} = 0,27$ et $\bar{\gamma}/\phi = 35$) [307].

Une mesure de la densité de charge de surface, ou charge surfacique σ , a été réalisée par titration potentiométrique par I. Lucas et E. Dubois [307] à différentes concentrations en TMA NO_3 sur une dispersion de NPM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de taille voisine des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) que nous avons utilisé ($\phi \sim 1,5\%$, $d_0^{\text{VSM}} = 10$ nm, $\sigma^{\text{VSM}} = 0,27$ et $\bar{\gamma}/\phi = 35$). Cette titration de la charge des NPM est une mesure exigeante nécessitant un grand volume d'échantillon, et un lavage minutieux de l'échantillon après chaque titration, ce qui explique que la mesure de faisceaux de courbes pour chacune de nos tailles de NPM n'ait pas été systématiquement réalisée. Cette titration est effectuée à concentration de sel $[\text{TMA NO}_3]$ fixée, en partant de $\text{pH} = 7$ et descendant progressivement à $\text{pH} = 1$. Bien que ce faisceau de courbes ait été réalisé sur d'autres NPM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que celles utilisées ici, il permet de comprendre qualitativement sinon quantitativement comment varie la charge de surface des NPM lors de l'ajout de sel.

La figure 4.26 montre que la densité de charge de surface σ des NPM augmente à mesure que le pH diminue, et qu'elle est d'autant plus grande que la concentration en sel $[\text{TMA NO}_3]$ est élevée. Ce comportement se retrouve sur d'autres types de nanoparticules d'oxydes, et dépend généralement du choix du sel ajouté et de la taille des nanoparticules concernées [308, 309]. Le décalage en pH selon la concentration en sel $[\text{TMA NO}_3]$ s'explique par un échange entre les ions TMA^+ ajoutés et les ions H^+ en solution qui migrent vers la surface des NPM : l'ajout de sel dans l'échantillon écrante les différents sites d'ionisation $-\text{OH}_2^+$ entre eux et déplace l'équilibre des ions H^+ depuis la solution vers les sites de surface $-\text{OH}$ encore disponibles, ce qui contribue à augmenter la charge de la surface des NPM.

En conséquence, l'augmentation de la charge de surface des NPM lors de l'ajout de TMA NO_3 est plus marquée à $\text{pH} \approx 2$ car les ions H^+ sont alors abondants en solution, tandis qu'à $\text{pH} \approx 3$ le nombre de H^+ en solution est plus faible. Dans ce dernier cas, il ne permet pas une augmentation importante de la charge de surface. Par contre, un ajout même faible de TMA NO_3 déplaçant l'équilibre des ions H^+ vers la surface des NPM suffit à entraîner une diminution importante de la concentration d'ions H^+ restant en solution, et donc une augmentation significative du pH .

En pratique, on observe ces deux effets (hausse du pH à pH élevé, augmentation de σ à pH faible) lors de l'ajout de sel dans nos échantillons initialement préparés à $[\text{TMA NO}_3] = 0 \text{ M}$:

- sur la figure 4.2 p. 116, on distingue que les échantillons à $\text{pH} \approx 2$ n'ont quasiment pas changé de pH lors de l'ajout de sel $[\text{TMA NO}_3]$, tandis que ceux à pH initialement plus élevé ont considérablement dévié en pH . On peut y distinguer deux sous-séries d'échantillons à $\text{pH} \approx 3$, la première notée $\text{pH} = 3(\text{a})$ démarrant à $\text{pH} \approx 2,5$ et évoluant jusqu'à $\text{pH} \approx 3,2$ et la seconde notée $\text{pH} = 3(\text{b})$ démarrant à $\text{pH} \approx 2,8$ et évoluant jusqu'à $\text{pH} \approx 3,7$.
- sur la figure 4.26, nous avons reportée la série à $\text{pH} \approx 2$ et les deux sous-séries $\text{pH} = 3(\text{a})$ et $\text{pH} = 3(\text{b})$ en fonction de leur pH et leur concentration en sel $[\text{TMA NO}_3]$, et on voit que la densité de charge de surface correspondante des NPM augmente d'autant plus que le pH de la solution est faible.

Dans la série étudiée en cinétique, le pH est relativement constant et égal à $\text{pH} = 2,1 \pm 0,05$, tandis que la concentration en sel des échantillons va de 0 M à $0,3 \text{ M}$, et dépasse donc le domaine exploré dans la mesure de σ par titration, limitée à $[\text{TMA NO}_3] \leq 0,1 \text{ M}$. Comme l'augmentation de σ semble s'infléchir à mesure que $[\text{TMA NO}_3]$ augmente, nous avons proposé une évolution de σ avec $[\text{TMA NO}_3]$ compatible avec les mesures de la figure 4.26 jusqu'à $0,1 \text{ M}$ et qui sature vers $0,31 \text{ C/m}^2$ pour $0,3 \text{ M}$. Elle est représentée sur la figure 4.27(b). Le potentiel électrostatique de surface Ψ_0 des NPM, déduit de σ et de la force ionique I_{ion} par l'intermédiaire de κ (par la relation 1.6), est également représenté sur cette figure.

Ces estimations de σ et de Ψ_0 pour les NPM ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) $\text{pH} \approx 2$) en fonction de la concentration $[\text{TMA NO}_3]$ en sel ajouté nous permettent de calculer la répulsion électrostatique des NPM prédite par le modèle d'interaction de Ivanov pour les différentes valeurs de I_{ion} , correspondant à la série étudiée en cinétique. En y ajoutant le terme d'interaction de cœur dur à $r \leq d$, le terme attractif de van der Waals et celui d'interaction dipolaire magnétique, on pourra estimer le potentiel d'interaction de paire de NPM avant que l'agrégation de ces dernières ne se manifeste.

Le terme d'interaction dipolaire magnétique, globalement attractif, présente deux types de comportement limite dépendant du paramètre $\gamma(r)/4\pi$ (voir sa définition dans la relation 1.16 p. 7). Dans notre cas, nous avons $\bar{\gamma}/\phi = 23$ et donc la condition $\gamma(r)/4\pi \leq 1$ est vérifiée pour $r \geq d$, privilégiant le couplage magnétique faible décrit par l'équation 1.17. Néanmoins l'absence de continuité à $\gamma(r)/4\pi = 1$ entre les deux expressions de $U_{\text{mag}}(r)$ à couplage faible et fort indique que ce terme attractif est sous-évalué à courte distance r et donc que l'interaction attractive entre NPM est probablement plus forte que celle calculée par ce modèle.

Les profils de $U(r)$ sont représentés sur les figures 4.27(a) et 4.28(a) dans une représentation semi-logarithmique, avec un décalage vertical de $+3k_B T$ pour éviter une divergence des valeurs négatives. Cette représentation peu conventionnelle du

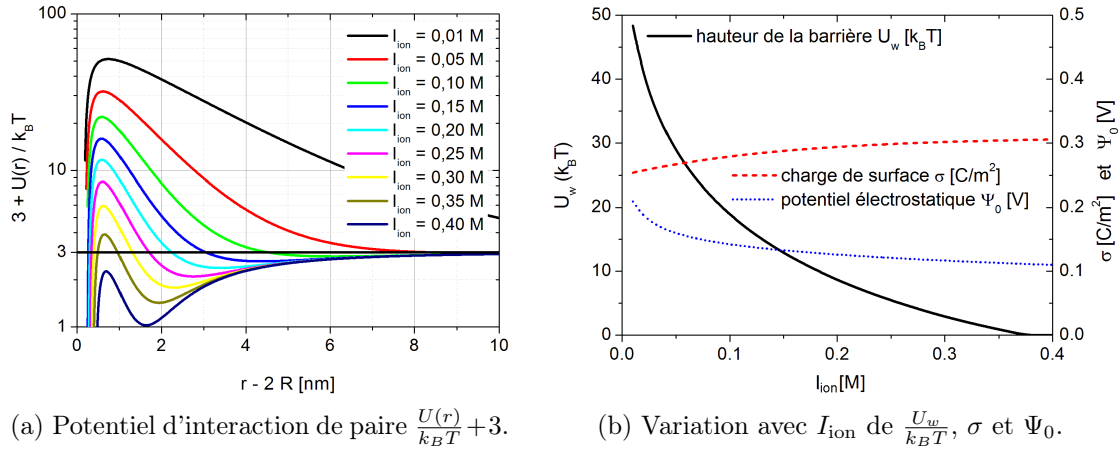


FIGURE 4.27 – Influence de la force ionique I_{ion} sur le potentiel d'interaction de paire de NPM et des grandeurs U_w , σ et Ψ_0 . Ici $U(r)$ est représenté avec un offset de $+3 k_B T$ pour permettre la représentation semi-logarithmique. À partir de la charge surfacique σ déduite de 4.26, on calcule Ψ_0 puis la hauteur de la barrière de potentiel U_w en fonction de la force ionique I_{ion} du milieu ($d = 15$ nm, $A_{\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3} = 10^{-19}$ J, $\gamma/\phi = 23$, choix de $U_{\text{mag}}^{\text{faible}}$).

potentiel $U(r)$ nous permet de visualiser avec plus de détails son évolution avec la force ionique I_{ion} . Le potentiel d'interaction présente à faible force ionique une barrière de potentiel de hauteur U_w qui diminue lorsque I_{ion} augmente en laissant apparaître un minimum secondaire.

On peut penser a priori que la déstabilisation colloïdale des NPM vers un état gel peut être liée à l'existence de ce minimum secondaire piégeant momentanément les NPM les unes les autres, ou au franchissement de la barrière de potentiel thermiquement activée menant à une agrégation irréversible.

Dans le cas des potentiels d'interactions $U(r)$ calculés par ce modèle, on remarque qu'un échantillon à $I_{\text{ion}} \approx 0,13$ M devenant gel au bout d'un temps $t_w^{\text{gel}} = 60$ j, ne présente qu'un minimum secondaire profond d'à peine $0,1 k_B T$. Cela semble très insuffisant pour induire une gélification de l'échantillon par piégeage durable des NPM dans ce minimum secondaire.

Si au contraire la gélification des échantillons est thermiquement activée par le franchissement de la barrière de potentiel U_w , la hauteur de cette barrière devrait être liée au temps caractéristique τ_w de croissance des clusters dans les dispersions de NPM. Cette hypothèse est étayée par les facteurs de structure de DXPA à grands q qui indiquent une distance entre particules compatibles avec un contact entre celles-ci. Par ailleurs la caractéristique thixotrope du gel peut signifier que les seules fluctuations thermiques ne suffisent pas à briser les liaisons entre clusters pour avoir un sol de clusters disjoints [107, 168, 310]. Les liens entre clusters sont donc probablement de plusieurs fois $k_B T$. Par ailleurs, la possibilité de redisperser les NPM en rétablissant un pH et une force ionique adéquate, même pour un floc de NPM ayant été totalement déstabilisé à pH neutre, indique que le minimum primaire décrit par le modèle DLVO n'est jamais complètement atteint, probablement grâce à une couche d'hydratation des fonctions hydroxyl $-\text{OH}$ à la surface des NPM [104, 124, 297]. Nous

avons donc tracé la hauteur de cette barrière U_w en fonction de la force ionique I_{ion} du milieu sur les figures 4.27(b) et 4.28(b).

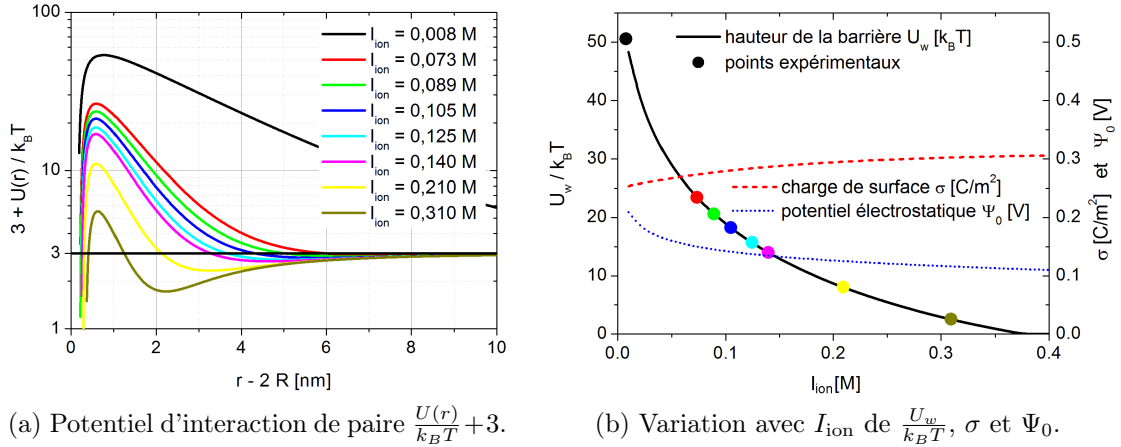


FIGURE 4.28 – Profil du potentiel d'interaction de paire pour les 8 échantillons de la série 2 étudiée en cinétique. Les points sur la figure (b) correspondent à la barrière de potentiel U_w associée aux courbes de la figure (a).

À l'aide d'un ajustement polynomial (du 7^e degré), nous avons obtenu une expression analytique reliant U_w à I_{ion} . Nous avons ensuite utilisé cette expression pour représenter sur la figure 4.29 le temps caractéristique τ_w de croissance des clusters de chaque échantillon en fonction de la hauteur de la barrière U_w déduite de la force ionique I_{ion} au moyen de cet ajustement.

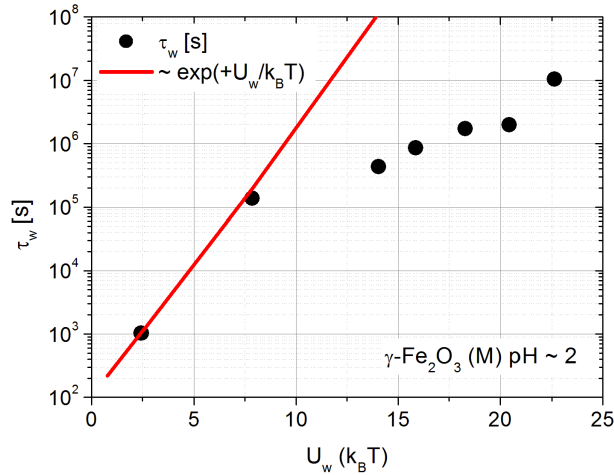


FIGURE 4.29 – Relation entre le temps caractéristique d'évolution τ_w des échantillons et la hauteur de la barrière de potentiel U_w déterminée par le modèle de Ivanov [134], dans le cadre d'interactions dipolaires magnétiques faibles.

Nous pouvons remarquer que si l'évolution de τ_w avec U_w semble suivre une loi d'activation d'Arrhénius en $\exp(+U_w/k_B T)$ jusqu'à $U_w/k_B T \sim 7$, ce n'est plus le cas lorsque $U_w/k_B T$ devient important ($U_w/k_B T \geq 8$). Néanmoins le passage

de la barrière de hauteur U_w concerne un évènement élémentaire où une NPM se connecte à une autre NPM, menant à terme à la création d'un cluster, tandis que le temps τ_w est un temps caractéristique moyen de croissance de clusters résultant de la combinaison de nombreux évènements élémentaires.

Puisque la hauteur de la barrière de potentiel U_w concerne une interaction de paire entre deux NPM individuelles, on peut s'attendre à ce qu'après la nucléation de proto-clusters, la croissance des clusters soit régie à forte force ionique I_{ion} ($\kappa^{-1} \leq 0,7$ nm) par cette même barrière de potentiel, tandis qu'à plus faible force ionique ($\kappa^{-1} \geq 0,7$ nm) un potentiel d'interaction de paire de proto-clusters soit déterminant, avec une barrière de potentiel $U_{w,\text{proto-agg}}$ associée [106]. Si celle-ci est moins haute que U_w , elle pourrait expliquer l'évolution constatée sur la figure 4.29.

Nous pouvons pressentir que les interactions ente deux clusters fractals sont globalement plus faibles qu'entre deux NPM seules en soulignant l'important volume d'eau que les clusters contiennent (à terme $\sim 90\%$). Celui-ci entraîne une diminution directe des interactions attractives de van der Waals et dipolaire magnétique, mais aussi des interactions répulsives, car la portée des interactions répulsives κ^{-1} devient petite devant la taille $R_{g,\text{agg}}$ des clusters.

4.3 Cinétique de régénération des gels secoués

Les gels secoués présentent un comportement thixotrope, c'est-à-dire qu'ils se régénèrent lorsqu'ils sont laissés au repos pendant un temps t_r . Nous analysons ici la cinétique de régénération de l'échantillon $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) pH = 2,1 et $[\text{TMA NO}_3] = 0,3$ M à différents âges t_w de l'échantillon par relaxation de biréfringence.

Nous montrons sur la figure 4.30 que la relaxation du gel secoué est totalement reproductible quel que soit l'âge t_w du gel. Sur cette figure, les paramètres de fit I_{bir}^0 , τ_H et α sont représentés en fonction du temps de régénération t_r adimensionné par $(t_r - t_{r,\text{max}})/t_{r,\text{gel}}$, pour obtenir la courbe maîtresse proposée par Hasmonay *et al.* [104]. Dans cette représentation, $t_{r,\text{max}}$ est le temps t_r pour lequel le temps de relaxation τ_H est maximal, et $t_{r,\text{gel}}$ est le temps de régénération du gel, défini comme le temps caractéristique de relaxation de $I_{\text{bir}}^0/I_{\text{bir}}^0(t_r - t_{r,\text{max}})$. Le temps $(t_r - t_{r,\text{max}})/t_{r,\text{gel}}$ utilisé pour la renormalisation dépend de $t_{r,\text{max}}$ et de $t_{r,\text{gel}}$, qui varient légèrement selon les différentes mesures pratiquées aux t_w indiqués, mais sans suivre aucune logique (données non représentées). Ces variations irrégulières sont le reflet de la manière pas toujours reproductible avec laquelle les échantillons ont été secoués. En procédant à cette renormalisation, on retrouve quel que soit t_w la courbe maîtresse de Hasmonay obtenue pour des échantillons gels très différents les uns des autres. Nos gels présentent une dynamique de régénération similaire à celles des gels thixotropes étudiés dans [104], et la régularité de cette courbe maîtresse indépendamment de l'âge t_w du gel indique que le système est capable de relaxer de façon reproductible vers un même état macroscopique. Ceci représente un argument fort en faveur d'une dynamique de relaxation vers un état proche de l'équilibre.

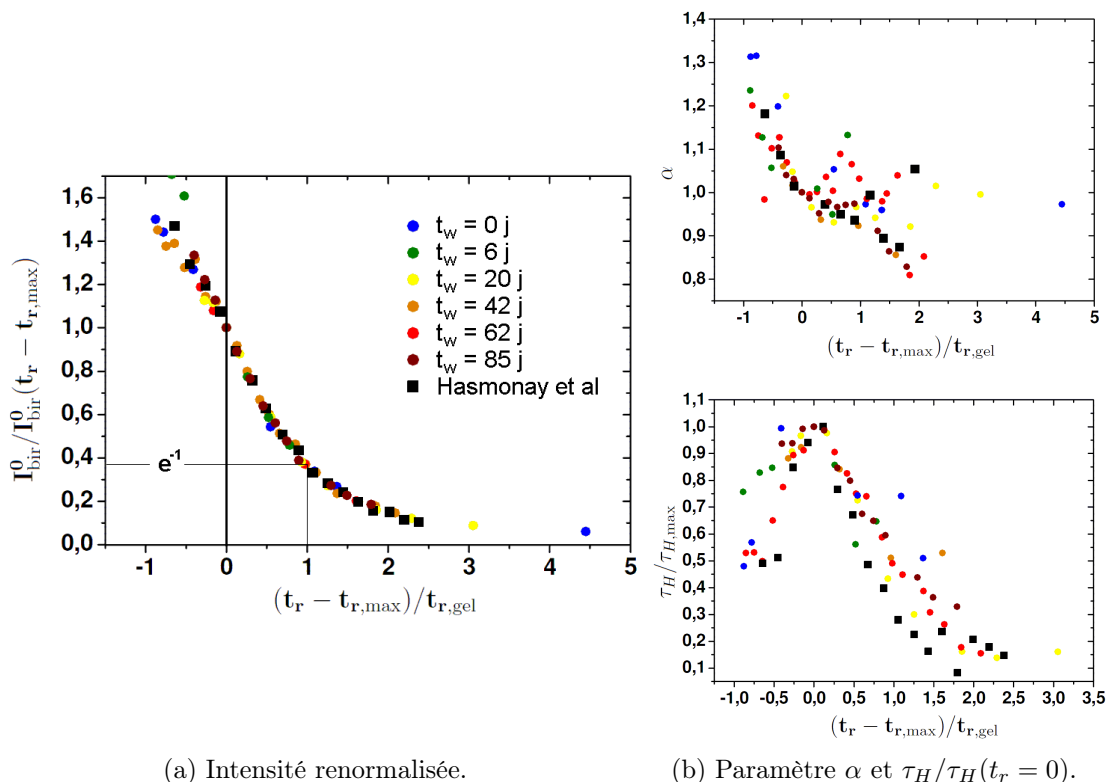


FIGURE 4.30 – Mesures à différents âges t_w de la relaxation de biréfringence magnéto-optique d'un échantillon gel secoué en cours de régénération (γ -Fe₂O₃ (M) pH = 2,1 et [TMA NO₃] = 0,3 M), représenté en fonction du temps de mesure t_r adimensionné comme $(t_r - t_{r,max})/t_{r,gel}$, avec $t_{r,max}$ le temps pour lequel τ_H est maximal, et $t_{r,gel}$ le temps de régénération du gel (temps caractéristique de relaxation de $I_{bir}^0/I_{bir}^0(t_r - t_{r,max})$). Toutes les courbes de relaxations se superposent entre elles, sans faire intervenir l'âge de l'échantillon t_w . Ces résultats corroborent les résultats issus des travaux de Hasmonay *et al.* [104].

5 Conclusion sur l'étude des clusters de NPM natives

Nous avons exploré ici le diagramme de stabilité des dispersions de nanoparticules magnétiques de ferrite natives à pH acide, force ionique variable et faible fraction volumique. Il présente une zone intermédiaire entre le sol de NPM bien dispersées et l'état floculé où l'on observe des sols de clusters et des gels thixotropes. Nous nous sommes intéressé à l'auto-organisation de ces NPM dans cette zone intermédiaire en déterminant les propriétés structurales et cinétiques des dispersions. Nous faisons ici le bilan de notre analyse, puis tentons de voir dans quelle mesure elle peut nous permettre de replacer nos échantillons dans le cadre plus général de la transition sol-gel.

5.1 Bilan de nos résultats

Nous avons montré qu'en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, les NPM s'organisent en un sol de clusters métastable pouvant évoluer plus ou moins vite vers un état de gel thixotrope. L'organisation spatiale des NPM ainsi que leur évolution au cours du temps ont été principalement étudiées par DXPA et par relaxation de biréfringence magnéto-induite, et à plus grande échelle par microscopie optique.

La DXPA a permis de mettre en évidence une structure interne des clusters de dimension fractale $d_F = 2,05 \pm 0,05$ pour les plus gros d'entre eux, compatible avec un processus de type RLCA, c'est-à-dire un processus lent limité par une réaction.

Les échantillons devenus gels conservent une structure locale formée de clusters fractals de taille $d_{\text{agg}} \sim 10 d_{\text{NP}}$ occupant eux-même 35% à 70% du volume du gel, et présentant une organisation mutuelle compatible avec celle d'objets en interactions attractives.

Les hétérogénéités spatiales observées au microscope optique dans ces gels ne dépassent pas $5 \mu\text{m}$, contrairement à ce qu'ont montré jusque là les études réalisées sur des systèmes analogues, mais fabriqués dans des conditions relativement différentes (force ionique moins bien contrôlée, échantillons d'âge plus vieux, préparation sans sonication), où des vacuoles de taille millimétrique avaient été observées [104, 105]. La stabilité temporelle de la structure des gels étudiés semble indiquer que l'organisation en clusters relativement denses et sans grande vacuole est un état plus stable et plus proche de l'équilibre que ceux observés dans les autres études citées ci-dessus.

Il est possible que l'absence de grandes hétérogénéités spatiales et l'existence d'une taille caractéristique de clusters dans nos échantillons, soient dues à l'utilisation systématique des ultrasons dans notre protocole expérimental de préparation des échantillons avec sel ajouté. En effet, l'application des ultrasons pendant 3 minutes juste après l'ajout de sel à l'état solide accélère la dissolution du sel et homogénéise le mélange NPM + sel. Par l'intermédiaire de phénomènes de cavitation conduisant à des micro-bulles qui se forment, grossissent puis implosent, les ultrasons induisent des perturbations mécaniques grandes devant $k_B T$ qui empêchent la croissance des clusters pendant cette phase de mélange, tant que les conditions physico-chimiques ne sont pas uniformisées. Les ultrasons pourraient en revanche fournir une énergie suffisante aux NPM pour dépasser une barrière de potentiel U_w entre deux NPM et former des doublets de NPM, ce qui expliquerait que l'on mesure en relaxation de biréfringence magnéto-optique dès $t_w = 0$ j des temps de relaxation τ_{NP}^0 environ deux fois plus grands que le temps de relaxation des NPM sans ajout de sel. Ainsi les ultrasons favoriseraient paradoxalement la création de doublets de NPM tout en empêchant la croissance de clusters plus gros.

L'étude cinétique de vieillissement des échantillons a montré une phase de croissance des clusters où le temps de relaxation de biréfringence τ_H augmente, puis une phase de connexion au réseau percolé, où le signal de biréfringence s'effondre. La croissance des clusters est pilotée par un temps caractéristique d'évolution τ_w , et la prise en gel intervient lorsque le temps de relaxation τ_H atteint quelques millisecondes, soit à un âge $t_w^{\text{gel}} \sim 5\tau_w$. Nous avons constaté une forte évolution de τ_w avec la force ionique I_{ion} , et nous avons tenté de l'expliquer par un modèle d'interaction entre deux sphères colloïdales chargées de type DLVO, modifié par l'interaction

magnétique dipolaire, faisant intervenir une barrière de potentiel de hauteur U_w . Cependant ce modèle ne semble adapté qu'aux solutions de forces ioniques les plus fortes ($I_{\text{ion}} \geq 0,2 \text{ M}$), où l'interaction particule-particule apparaît plus pertinente que l'interaction cluster-cluster [106, 171].

L'évolution de τ_w avec U_w ne nous permet pas de conclure de façon satisfaisante sur la validité de cette approche lorsque $U_w \geq 8 k_B T$, néanmoins elle pourrait être compatible avec une loi d'activation d'Arrhénius, dans laquelle le système devrait franchir une barrière d'énergie U'_w plus basse que la valeur U_w calculée pour deux NPM disjointes, et correspondant alors à une barrière d'énergie entre deux proto-clusters fractals avant leur connexion.

L'existence de cette barrière d'énergie entre NPM ou entre proto-clusters, nécessitant plusieurs tentatives avant de permettre une connexion entre espèces, joue le rôle d'une réaction lente devant le temps de diffusion des espèces, et justifie le choix du modèle RLCA pour expliquer la dimension fractale des clusters $d_F \approx 2,05 \pm 0,05$ observée en DXPA.

La diminution générale de la barrière d'énergie U'_w que l'on suspecte ici, et plus généralement la diminution des interactions aussi bien attractives que répulsives entre clusters de plus en plus gros, est cohérente avec le fait que les clusters contiennent une proportion d'eau de plus en plus importante au cours de leur croissance.

Les mesures du temps de croissance des clusters, étalées sur plusieurs dizaines de jours, et les mesures de temps de régénération des gels, nécessitant plusieurs dizaines de minutes, ont été suivies toutes les deux à différents niveaux par DXPA et par relaxation de biréfringence. Dans le premier cas, l'évolution est limitée par le temps de passage d'une barrière de potentiel entre petits objets, dans l'autre par le temps de passage d'une barrière de potentiel de gros objets. La grande différence d'échelle de temps impliqués dans ces deux processus distincts est compatible avec l'idée que les barrières de potentiel U'_w à franchir diminuent à mesure qu'augmente la taille des objets en interaction intervenant dans ces deux processus.

En ce sens, l'évolution de nos systèmes ne correspond pas tout à fait au modèle classique RLCA. Le modèle RLCA suppose idéalement que la hauteur de la barrière de potentiel U_w entre deux objets reste constante et soit de quelques $k_B T$, quelle que soit la nature des deux objets (nanoparticules ou proto-cluster), et qu'une fois franchie, les objets tombent dans un puits de potentiel infini, entraînant des connexions irréversibles entre ces derniers. Si le processus RLCA semble pertinent pour piloter la croissance des clusters dans leur phase initiale, il n'est plus justifié à l'échelle des interactions inter-clusters, ou éventuellement inter-proto-clusters, si les liaisons entre ces derniers ne sont pas irréversibles. De plus, la taille caractéristique assez bien définie de nos clusters fractals obtenus dans les échantillons gel semble incompatible avec le processus RLCA menant normalement à des objets très polydisperses [88].

Ceci combiné à la diminution de la barrière de potentiel U'_w entre gros objets pourrait indiquer une transition entre un régime d'agrégation RLCA à petite échelle vers un régime d'agrégation réversible à plus grande échelle, donc potentiellement capable de relaxer vers l'équilibre.

L'étude de la régénération des gels par relaxation de biréfringence a montré que la relaxation est totalement reproductible quel que soit l'âge t_w de l'échantillon, ce qui indique que le gel est toujours capable de relaxer vers le même état macroscopique, et réciproquement que l'état dans lequel se trouve le gel avant d'être secoué serait

un état stabilisé.

5.2 La place de nos échantillons dans le cadre de la transition sol–gel

L'évolution de nos échantillons vers un état gel présente donc à la fois des caractéristiques d'ordre thermodynamique et d'ordre cinétique, à différentes échelles. D'une part, nous avons mis en évidence dans nos gels une structure locale de clusters de dimension fractale $d_F \approx 2$ compatible avec un processus de croissance cinétique RLCA, lequel est normalement lié à une transition hors-équilibre irréversible et conduit à une structure invariante d'échelle. Ces clusters apparaissent dans nos échantillons bien avant la manifestation de la transition sol–gel macroscopique. D'autre part, la dynamique de régénération du gel est reproductible et présente des caractéristiques proches de l'équilibre, laissant penser à l'existence d'un équilibre thermodynamique sous-jacent. Les tailles hydrodynamiques des espèces impliquées dans cette relaxation sont quant-à-elles grandes devant celles des NPM. La transition sol–gel des échantillons est donc initiée par une interaction attractive entre ces clusters, et la régénération de ces gels est liée aux interactions, rompues par cisaillement mécanique, qui se rétablissent entre ces clusters. En ce sens, nos clusters peuvent être considérés comme les briques élémentaires de nos gels thixotropes, qui correspondraient à des verres attractifs moyennement concentrés et faiblement liés. Certaines adaptations de théories MCT⁷ utilisent cette renormalisation, en considérant une théorie CMCT *cluster mode coupling theory* qui iraient donc dans ce sens [150].

Pour situer nos échantillons gels dans le cadre de la transition sol–gel proche de l'équilibre, nous faisons ci-dessous appel aux trois scénarios de référence A, B et C que nous avons identifiés parmi les voies de gélification proches de l'équilibre suggérées par E. Zaccarelli [106], et présentés au chapitre 1 p. 15.

Confrontations de nos résultats aux voies A, B et C

La voie A correspond au passage successif d'une transition liquide-gaz entraînant l'agrégation des particules, puis d'une transition vitreuse qui bloque l'évolution de ces systèmes. Contrairement aux voies B et C, elle présente l'avantage de se produire pour des fractions volumiques très faibles, compatibles avec nos fractions volumiques en NPM ($\sim 1,5\%$). Lorsque cette voie est empruntée suivant un processus lent, elle conduit à la formation de clusters de taille finie qui, si les interactions résiduelles entre clusters sont répulsives, mène à un gel correspondant à un verre de Wigner, ou si ces interactions sont attractives, cette voie peut mener à la formation de phases colonnaires organisées.

- Dans le cas attractif, l'évolution des clusters de particules dans un processus lent d'agrégation proche de l'équilibre mène à des structures organisées de type colonnaires. Aucune structure périodique ou d'arrangement régulier n'est observée et exclut de fait un processus de ce type.
- Dans le cas où ces interactions résiduelles entre clusters sont répulsives, la répulsion entre NPM doit alors être d'une portée grande devant la taille des

7. MCT : *mode coupling theory*, voir définition p. 14.

espèces. En pratique, nos échantillons gels sont obtenus pour des forces ioniques allant de $I_{\text{ion}} \approx 0,05 M$ à $I_{\text{ion}} \approx 0,3 M$, soit pour des longueurs κ^{-1} allant de 0,5 nm à 1,25 nm. On se trouve donc toujours dans le cas $3 \leq \kappa R_{\text{NP}} \leq 18$, avec R_{NP} le rayon des particules. Les simulations théoriques de [107] montrant la formation de verre de Wigner de clusters sont des modèles où l'on a au contraire des interactions répulsives à très grandes portée, soit en général $\kappa R_{\text{NP}} \leq 0,25$, et suppose des clusters denses de taille $R_{\text{agg}} \sim N_{\text{agg}}^{1/3}$. Dans ce modèle, l'énergie libre d'un cluster de N_{agg} particules comporte un terme de volume (en N_{agg}) et un terme de surface (en $N_{\text{agg}}^{2/3}$), ce dernier étant analogue à une tension de surface du cluster. Si les répulsions électrostatiques entre particules sont importantes, les particules limitent le nombre de leurs voisins en favorisant leur emplacement en surface, entraînant en quelque sorte une « tension de surface négative » de l'agrégat. La taille N_{agg}^* des clusters formés à l'équilibre résulte alors de la balance de ces deux termes qui ont une dépendance en N_{agg} de signe opposé. Pour nos échantillons, la structure fractale des clusters ne permet pas d'écrire une énergie de surface et une énergie de volume avec des dépendances en N_{agg} similaires.

Expérimentalement, certaines de nos dispersions de clusters apparemment stables à l'échelle des premiers jours évoluent vers des gels au bout de plusieurs dizaines de jours. Cette voie n'est donc pas adaptée à la description de nos échantillons.

Notons qu'une trempe du système vers cette zone du diagramme peut mener vers un gel métastable percolé. La formation relativement lente des gels, jusqu'à plusieurs dizaines de jours, et la régénération très reproductible de nos gels thixotropes ne sont pas favorables à ce scénario, notamment parce que la cassure d'un gel métastable offrirait au système un moyen de se réorganiser autrement, vers un état plus proche du verre de Wigner attendu.

Cette voie A n'est donc pas tout à fait adaptée à la description de nos systèmes.

La voie B correspond à une transition de percolation suivie d'une transition vitreuse figeant l'état percolé dans un état gel. Elle s'applique à des fractions volumiques plus grandes, et ne paraît pas justifiée à première vue pour nos systèmes. Néanmoins, si nous considérons nos clusters de NPM comme les objets élémentaires impliqués dans ce processus, ce modèle redevient pertinent. Les interactions entre NPM étant dans un premier temps fortes et limitées par une barrière de potentiel U_w , la croissance des clusters s'est faite suivant une agrégation de type RLCA. Les clusters formés ayant une dimension fractale proche de $d_F \approx 2$, ils occupent une fraction volumique ϕ_{agg} d'au moins un ordre de grandeur plus grand que celle des NPM. Une première transition de percolation de ces gros objets est alors beaucoup plus probable tandis que le temps nécessaire à établir des liaisons entre clusters (le temps de passage d'une barrière U'_w) n'est pas encore écoulé, ne verrouillant pas leur position. À terme, les liaisons entre clusters s'établissent et le système devient non-ergodique, conduisant à la transition sol-gel observée. Cette voie de gélification est susceptible de faire intervenir des structures de la forme des spirales de Bernal décrites au chapitre 1 dans la figure 1.9 p.19, mais nous ne disposons d'aucune mise en évidence expérimentale de leur existence.

La voie B offre donc un scénario intéressant quoique incomplet, puisque le passage

de l'agrégation RLCA vers la voie B n'est pas pris en compte dans ce modèle.

La voie C est proposée pour décrire les systèmes présentant un nombre moyen de connexion par particule $\langle M \rangle$ inférieur à 6, caractéristiques des objets dits « patchy », c'est-à-dire présentant des sites d'adhésion en nombre limité.

Les interactions magnétiques dipolaires, isotropes en moyenne, sont dans une certaine mesure capables de devenir localement anisotropes lorsqu'une connexion au contact s'établit entre NPM. Un chaînage serait donc envisageable dans la mesure où les interactions électrostatiques répulsives sont affaiblies. Pour les NPM étudiées de taille (M), le paramètre d'interaction magnétique moyen est de $\bar{\gamma}/\phi \approx 25$. La transition ($\gamma(r) = 4\pi$) entre un couplage magnétique faible et fort est alors obtenue pour une distance $r \approx d$, soit justement au contact entre les NPM (voir chapitre 1 les relations 1.16 et 1.18 p. 8). En favorisant un chaînage local des NPM, le nombre moyen de connexion $\langle M \rangle$ entre particule est susceptible d'être réduit. L'interaction magnétique dipolaire permet donc de justifier la possibilité de la voie C normalement destinée à décrire les particules qualifiées de « patchy colloids ».

Plusieurs observations sont toutefois défavorables à ce modèle. Tout d'abord, les particules de petites tailles conduisent également à des gels thixotropes. Ensuite, la structure RLCA ou DLCA est susceptible d'être affectée par l'existence d'interaction magnétiques dipolaires importantes, et réduire de façon significative la dimension fractale d_F observée [300]. Ce n'est pas ce qui est observé, puisque la dimension d_F de nos clusters est proche de celle attendue pour un processus RLCA classique.

La voie C ne nous semble donc pas correspondre à celle suivie par nos échantillons.

Dans l'état de nos travaux, l'étude des auto-assemblages de NPM par le seul contrôle de leur potentiel d'interaction de paire ouvre différentes perspectives avec lesquelles nous terminons ce chapitre.

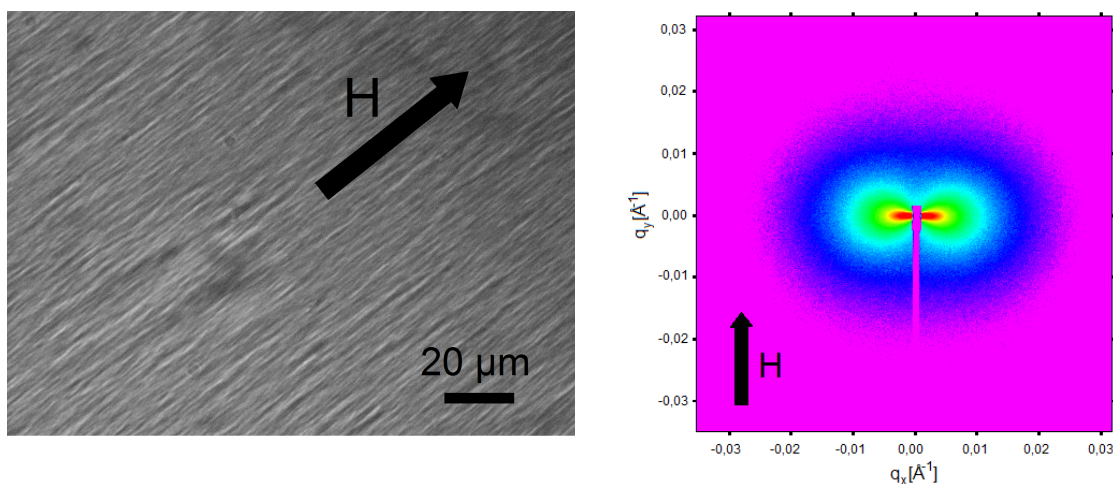
Perspectives envisagées

Différentes questions subsistent pour comprendre ces systèmes :

1. *Quelle est la nature de la transition sol-gel de nos échantillons ?* Pour approfondir notre compréhension de ces systèmes, il serait intéressant d'étudier les fluctuations temporelles des gels thixotropes, c'est-à-dire leur réponse à l'excitation thermique. En effet les mesures de relaxation par régénération des gels impliquent une forte perturbation du système et le sortent de l'état gel étudié. Elles ne fournissent donc qu'une information indirecte sur l'état du gel. Une analyse des fluctuations de diffusion de rayonnement résolue en temps et en q à suffisamment faible vecteur de diffusion serait à effectuer à l'avenir, permettant notamment une discrimination entre verre et gel par leur rupture de l'ergodicité respectivement indépendante et dépendante de l'échelle spatiale considérée [106].
2. *Quelle est l'influence de la fraction volumique ϕ initiale en NPM sur la taille et la stabilité des clusters observés ?* Le diagramme de phase ϕ -pH de la figure 1.6 p. 12, établi pour des échantillons d'âge $t_w \sim 6$ mois, nous montre que la zone intermédiaire entre le sol et le floc de NPM de maghémite se rétrécit

à mesure que ϕ décroît. Il est donc peut-être envisageable d'obtenir des clusters de NPM stables en reproduisant notre protocole expérimental pour des fractions volumiques plus faibles.

3. *Quel est la réponse de ces systèmes sous champ magnétique fort avant/après leur préparation ?* Nous avons observé au microscope une texturation de ces gels sous l'application d'un champ magnétique fort (plusieurs dizaines de kA/m), signalant que ces gels présentent des propriétés magnéto-sensibles potentiellement intéressantes en champ fort (voir figure 4.31(a)), associées à une structure spatialement anisotrope comme l'atteste le pattern de DXPA sous champ de la figure 4.31(b).



(a) à l'état gel à $t_w = 60$ j observé par microscopie optique (H non maîtrisé, appliqué avec un aimant puissant de NdFeB).

(b) à l'état sol à $t_w = 0$ j, observé par DXPA à $H = 950$ Oe.

FIGURE 4.31 – Effet d'un champ magnétique fort sur un échantillon sol (à $t_w = 0$ j) puis gel (à $t_w = 60$ j) de γ -Fe₂O₃ (G) pH $\approx 3,07$ et [TMA NO₃] = 0,08 M observé en microscopie optique et en DXPA.

Nous avons vu dans ce chapitre une mise en œuvre de l'auto-assemblage de NPM seules qui a mené à la formation de clusters de NPM magnétiques qui évoluent vers des gels thixotropes magnétiques à l'échelle macroscopique. Intéressons-nous dans le chapitre suivant aux possibilités qu'offre le recours au co-assemblage de NPM et de copolymères partiellement adsorbants dans l'élaboration d'objets magnétiques sub-microniques.

Chapitre 5

Agrégats hybrides issus d'une complexation rapide

Nous explorons dans ce chapitre et le chapitre suivant l'association de nanoparticules magnétiques et de copolymères partiellement adsorbants dans le but de réaliser des objets magnétiques aux propriétés contrôlées. Ces objets hybrides « organiques–inorganiques » sont obtenus en exploitant la complexation électrostatique entre espèces chargées négativement (NPM) et positivement (copolymère).

La voie de complexation la plus simple de ces espèces consiste à injecter directement un volume V_{FF} de suspension colloïdale de nanoparticules magnétiques dans un autre volume V_{copo} de solution de copolymères partiellement adsorbants. Des agrégats hybrides sont alors spontanément formés, selon la synthèse dite « one-shot » étudiée dans ce chapitre. Après avoir présenté le mode de préparation des échantillons, nous décrirons dans un premier temps l'aspect des échantillons à différentes échelles, puis nous nous intéresserons à leurs propriétés statiques (SLS, aimantation, biréfringence magnéto-induite). Les propriétés de relaxation dynamique seront ensuite sondées par diffusion dynamique de la lumière puis par relaxation de biréfringence magnéto-induite en champ faible. Nous compléterons notre étude en recourant à la diffusion de rayonnement aux petits angles pour accéder à la structure interne des objets formés. Nous reprendrons enfin ces résultats dans une discussion, en les comparant aux clusters de NPM acides obtenus sans polymère, et étudiés dans le chapitre précédent.

1 Présentation et synthèse des échantillons

La complexation électrostatique entre des nanoparticules colloïdales magnétiques chargées négativement et des copolymères partiellement adsorbants chargés positivement est ici utilisée pour former des agrégats hybrides. Ces interactions entre espèces chargées en solution dépendent fortement des propriétés physico-chimiques du système. Nous allons dans un premier temps décrire la préparation des dispersions de NPM (ferrofluides) et des solutions de copolymère utilisées. Cela nous permettra d'introduire les différents paramètres de contrôle dont nous disposons pour modifier la complexation et d'évaluer s'il existe une condition de complexation optimale des espèces selon les copolymères choisis.

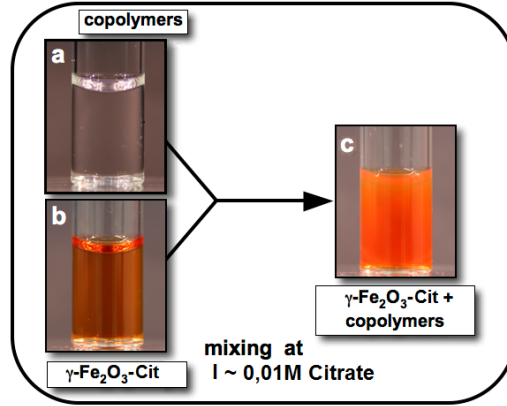


FIGURE 5.1 – Schéma du protocole expérimental de la synthèse rapide (adapté de [311]).

1.1 Méthode de préparation

Les échantillons sont préparés par ajout d'un volume V_{FF} de ferrofluide de concentration massique en nanoparticules c_{NP}^0 dans un volume V_{copo} de solution de copolymère PTEA–PAM de même concentration massique $c_{\text{copo}}^0 = c_{\text{NP}}^0 = c_0$. Les concentrations étudiées sont typiquement de l'ordre de $c_0 = 1\%$. Les agrégats hybrides de nanoparticules et de copolymères sont alors instantanément formés lors du mélange. On appelle X le rapport des deux volumes mélangés, défini comme

$$X = \frac{V_{\text{FF}}}{V_{\text{copo}}} \quad (5.1)$$

Cependant, comme il s'agit d'un rapport de volumes entre deux échantillons de même concentration massique c_0 , le rapport X correspond donc rigoureusement à un rapport massique des deux espèces dispersées.

Pour un échantillon préparé à c_0 et X donnés, les concentrations massiques c_{NP} et c_{copo} du mélange de deux volumes V_{FF} et V_{copo} sont :

$$c_{\text{NP}} = c_0 \frac{X}{1 + X} \quad ; \quad c_{\text{copo}} = c_0 \frac{1}{1 + X} \quad (5.2)$$

Le rapport X introduit par la relation 5.1 peut alors se récrire comme le rapport des concentrations massiques des espèces dans le milieu :

$$X = \frac{c_{\text{NP}}}{c_{\text{copo}}} \quad (5.3)$$

Notons que la concentration massique totale en espèces introduites (nanoparticules + copolymères confondus) dans le mélange est alors à nouveau $c_{\text{NP}} + c_{\text{copo}} = c_0$. Nous désignerons donc par la suite les différentes concentrations en espèces dans les échantillons en fonction des seuls paramètres X et c_0 .

Différents moyens peuvent être imaginés pour mélanger les nanoparticules magnétiques et le copolymère, en une ou plusieurs étapes, de façon plus ou moins rapide

ou lente. Compte tenu de la rapidité de la réaction de complexation, la méthode de mélange choisie joue un rôle important dans la synthèse. Si le temps caractéristique de complexation est beaucoup plus court que le temps nécessaire à l'uniformisation des paramètres pertinents (en particulier c_0 et X), d'importantes fluctuations locales de $c_0(\vec{r})$ et de $X(\vec{r})$ peuvent générer des objets mal définis et polydisperses.

Nous avons préparés nos échantillons avec le même protocole de mélange, en ajoutant à chaque fois la dispersion de NPM dans la solution de copolymère en une seule fois. Le faible volume final $V_{\text{éch}}$ des échantillons préparés, typiquement de l'ordre de 1 à 2 mL, et motivé initialement en raison de la quantité limitée de copolymère disponible pour ce travail, contribue également à raccourcir ce temps de mélange.

Préparation du ferrofluide

Nous avons utilisé des nanoparticules magnétiques de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) préalablement triées en taille (VSM : $d_0 = 8,5$ nm, $\sigma = 0,29$) puis stabilisées au voisinage de $\text{pH} \approx 7$ par adsorption d'ions citrate, en équilibre thermodynamique avec des ions citrate libres en solution ($[\text{Na}^+]/3 = [\text{Cit}^{3-}] = 8$ mM, $\text{pH} = 7,8$). Les nanoparticules sont alors chargées négativement en surface ($\zeta \approx -45 \pm 3$ mV, mesuré pour $\kappa a \sim 2$ soit proche de la condition de Hückel, voir p. 102). La concentration du ferrofluide est ajustée par dilution dans une solution de citrate de sodium (Na_3Cit) afin de conserver la stabilité du ferrofluide¹. Dans nos préparations, la fraction volumique en nanoparticule ϕ_{NP} est typiquement choisie vers 10^{-3} . La concentration massique c_{NP} en nanoparticule (exprimée en rapport massique) est reliée à ϕ_{NP} comme :

$$\begin{aligned} c_{\text{NP}} &= \frac{\rho_{\text{NP}} \phi_{\text{NP}}}{\rho_{\text{NP}} \phi_{\text{NP}} + \rho_{\text{eau}} (1 - \phi_{\text{NP}})} \\ &\approx 5 \phi_{\text{NP}} \quad \text{pour } \phi_{\text{NP}} \ll 1 \end{aligned} \quad (5.4)$$

Après dilution, le ferrofluide est filtré à travers une membrane poreuse ($0,22 \mu\text{m}$) pour éliminer les éventuelles poussières, pour l'analyse en diffusion dynamique de la lumière.

Préparation du copolymère

Les copolymères de $\text{P}(\text{TEA})_n\text{-}b\text{-P}(\text{AM})_m$ utilisés se présentent sous la forme de morceaux ou de poudre blanche que l'on dissout dans l'eau milliQ ultra-pure ($18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). La concentration c_{copo} de polymère dans la solution est ajustée par pesée, et est exprimée en masse de copolymère par masse de solution (% massique). Immédiatement après dissolution, le pH de la solution de copolymère est de 3,5 et un pH aussi bas peut s'expliquer par la présence d'impuretés issues de la synthèse du copolymère [312]. En outre, cette valeur de pH entraînerait une diminution de la charge structurale des NPM citratées qui n'est pas souhaitable ici, car une charge

1. En raison de l'équilibre d'adsorption du citrate lié aux NPM avec le citrate libre en solution, une dilution importante du ferrofluide dans l'eau distillée entraînerait la désorption du citrate lié, conduisant à un abaissement de la charge structurale des nanoparticules nécessaire à leur stabilité.

trop faible peut à elle seule entraîner une déstabilisation des NPM, et éventuellement diminuer les interactions électrostatiques attractives entre NPM et PTEA. Pour éviter cela, on utilise une base pour remonter le pH du copolymère aux alentours de $7,5 \pm 0,5$. Le choix de la base a d'abord porté sur la soude (NaOH) car l'ion sodium est déjà présent dans la solution par la présence de citrate de sodium. Cependant, l'ion Na^+ présente certains inconvénients, mal compris et liés à sa petite taille, pouvant affecter la stabilité des espèces chargées en solution [277]. Nous avons finalement préféré l'utilisation de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), l'ion NH_4^+ étant plus gros et moins polarisant que l'ion Na^+ .

1.2 Les paramètres de la complexation

La complexation des nanoparticules magnétiques avec les chaînes de copolymères de PTEA–PAM est de nature électrostatique, compte tenu de la forte charge structurale négative portée par les nanoparticules (environ $2 e^-/\text{nm}^2$ pour les nanoparticules citratées d'après [123], soit selon les tailles des particules, $Q \sim 400$ à $2000 e^-$) et les charges positives portées par les chaînes du copolymère (les monomères de TEA, espacés de $\sim 2,5 \text{ \AA}$ le long du squelette, portent chacun 1 charge e^+ à l'extrémité d'un groupement pendant de longueur $\sim 6 \text{ \AA}$, soit de 7 à 41 e^+ pour les masses moléculaires des copolymères que nous avons utilisés).

Afin de mieux comprendre les conditions de la complexation, nous avons fait varier différents paramètres dans nos systèmes :

- le rapport X décrivant la stœchiométrie (rapport massique) entre nanoparticules et copolymère. Nous avons exploré des séries d'échantillons en variant le rapport X de 0,01 jusqu'à 100 sur une échelle à peu près logarithmique.
- la concentration massique c_0 du mélange, que nous avons fait varier de $c_0 = 0,01\%$ à $c_0 = 2\%$.
- la masse moléculaire du brin adsorbant de PTEA et du brin non-adsorbant de PAM, en utilisant trois copolymères différents : $M_A = 2\text{k-}60\text{k}$, $M_B = 5\text{k-}30\text{k}$, $M_C = 11\text{k-}30\text{k}$, où 1k représente une masse molaire de 1 kiloDalton (kDa). On désignera respectivement par les trois lettres A , B et C les échantillons formés à l'aide des copolymères correspondants.
- la force ionique I_{ion} , jouant un rôle important mais complexe qui n'est pas pleinement étudié ici. Celle-ci pouvant participer à elle seule à la déstabilisation des NPM citratées et entrer en compétition avec la complexation « NPM + copo », nous avons travaillé sans ajout de sel, à I_{ion} minimum. Ce paramètre varie toutefois avec le rapport X du fait que la force ionique I_{ion} dans le ferrofluide et dans le copolymère n'est pas la même. On a pour le ferrofluide $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{NP}}^0 \sim 8 \text{ mM} \pm 1 \text{ mM}$ et pour le copolymère $I_{\text{ion,copo}}^0 \sim 10^{-3} \text{ M}$ (imprécis).
- l'ajout de citrate dans la solution de copolymère, qui, bien qu'elle s'apparente à une augmentation de la force ionique I_{ion} , peut présenter un effet non trivial sur le copolymère et qui est probablement spécifique à cet ion trivalent. Dans le cas où $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{NP}} = [\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{copo}}$, la force ionique I_{ion} ne varie plus avec X . Dans ce chapitre, nous nous sommes limité à l'étude des échantillons obtenus par

2. discussion avec Jérôme Fresnais

mélange direct et rapide des deux dispersions, en ajoutant un volume de ferrofluide dans un volume de solution de copolymère.

À partir de ces premiers concepts, nous pouvons déjà estimer le rapport X^0 pour lequel il y aura une compensation rigoureuse des charges apportées par les nanoparticules magnétiques chargées négativement et les copolymères chargés positivement, menant à la formation de complexes de charge nulle. Ce rapport X^0 correspond à la stœchiométrie de charge, nous l'évaluerons pour deux tailles de NPM données et les trois copolymères utilisés. Nous pourrions le comparer au rapport X_p « préféré » par nos systèmes expérimentaux lors de leur complexation.

1.3 Notion de stœchiométrie de charges

Nous appelons « stœchiométrie de charge » la condition pour laquelle il y a dans le milieu réactionnel autant de charges anioniques apportées par les NPM que de charges cationiques apportées par les copolymères. Ainsi nous définissons le rapport stœchiométrique de charge X^0 lorsqu'il y a compensation exacte des charges structurales des deux espèces. Dans ces conditions, la formation des complexes hybrides « NPM + copolymère » est favorisée tant par les interactions coulombiennes que par la libération des contre-ions en solution. Si l'on peut négliger la perte d'entropie due au confinement des espèces complexées (NPM, chaînes polymères confinées), ce rapport correspond alors à un optimum de complexation où toutes les espèces ont réagi et forment des agrégats de charge totale nulle, stabilisés par des liaisons entre espèces maximisées.

Ce rapport stœchiométrique de charge X^0 représente donc une valeur particulière où l'on s'attend à observer une complexation plus marquée des espèces. Évaluons donc le rapport stœchiométrique X^0 à partir de l'estimation des charges structurales négatives et positives apportées par les nanoparticules magnétiques et les copolymères respectivement (contre-ions exclus).

Bilan des charges des nanoparticules de maghémite γ -Fe₂O₃ citratées

Les nanoparticules de maghémite citratées portent une densité de charge structurale de surface d'environ $q_{\text{surf}} \sim 2e^-/\text{nm}^2$ [123, 143]. Cette estimation permet d'estimer le nombre de charges structurales totales disponibles à la surface des nanoparticules.

Comme celles-ci sont en général polydisperses, il est nécessaire d'utiliser des moyennes sur d pour calculer la surface effective de la dispersion de nanoparticules et leur fraction volumique totale. Rappelons que pour une distribution lognormale, le moment d_n d'ordre n s'écrit $(d_n)^n = (d_0)^n \exp(n^2\sigma^2/2)$ (cf. éq. 2.2 p. 57), la surface moyenne d'une particule est alors $S_{\text{part}} = \pi(d_2)^2$, et le volume moyen d'une particule $V_{\text{part}} = \pi(d_3)^3/6$.

Le nombre de charges structurales Q_{ech} dans un échantillon de ferrofluide de volume V_{ech} s'écrit :

$$\frac{Q_{\text{ech}}}{V_{\text{ech}}} = \frac{q_{\text{surf}} S_{\text{part}}}{V_{\text{part}}} \phi_{\text{NP}} \quad (5.5)$$

Charge des copolymères de PTEA–PAM

Le copolymère di-blocs PTEA–PAM possède une charge positive par monomère de TEA et aucune sur le PAM. Selon le poids moléculaire choisi pour les deux blocs respectifs du copolymère (A , B ou C), on calcule le nombre de charges structurales positives par poids de copolymère. Cela nous permet de connaître ensuite le nombre de charges structurales présentes dans une solution de polymères de PTEA–PAM de concentration massique c_0 donnée. Les données sont résumées dans le tableau 2.3 p. 72.

Estimation du rapport stoechiométrique de charges X^0

Le nombre de charges structurales positives et négatives apportées respectivement par les copolymères et les nanoparticules dépendent évidemment du rapport X , par l'intermédiaire des relations 5.2, mais aussi de la taille des nanoparticules et de la longueur des chaînes de copolymère.

La valeur de X lorsque les charges s'équilibrent maximisent apparemment la réaction de complexation et représentent un rapport optimal attendu, notée X^0 . Une estimation de X^0 est présentée sur les figures 5.2 pour deux types de tailles de particules et trois longueurs de chaînes de copolymère. Les valeurs de X^0 sont regroupées dans le tableau 5.1, avec le nombre de chaînes de copolymère par nanoparticule qu'il implique.

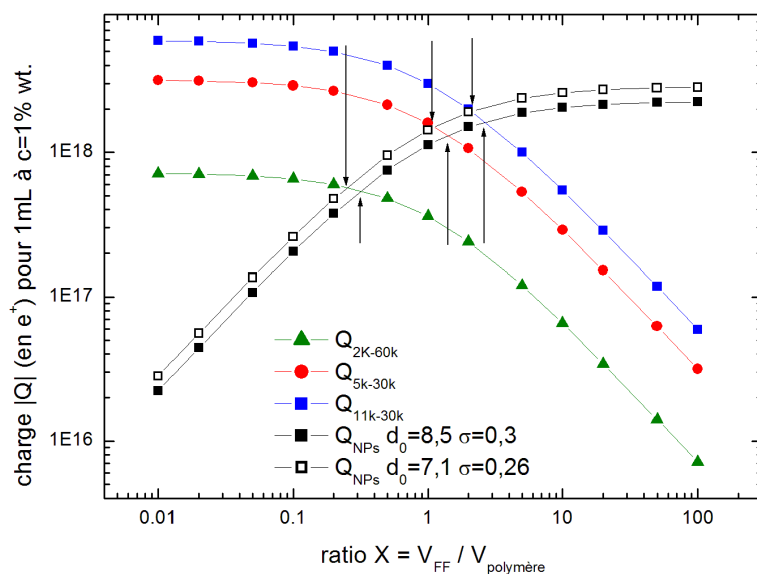


FIGURE 5.2 – Correspondance des charges structurales portées par des NPM de deux tailles différentes et les copolymères PTEA–PAM de trois poids moléculaires A , B et C .

Finalement, un diagramme ternaire est présenté sur la figure 5.3 pour se figurer l'influence des paramètres stoechiométriques entre NPM et copolymère d'une part, et entre bloc chargé et neutre d'autre part. Ce diagramme n'est néanmoins pas universel car il ne tient pas compte du nombre absolu N_{mm} de monomères par bloc de polymère, paramètre-clé dans la physique des polymères, mais uniquement de la

proportion relative de monomères dans le PTEA par rapport aux monomères dans le PAM et aux NPM.

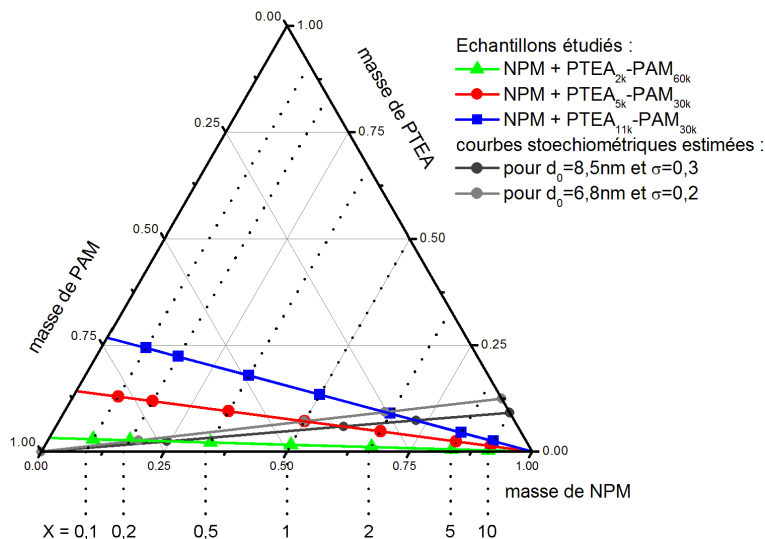


FIGURE 5.3 – Diagramme ternaire NPM–PTEA–PAM en pourcentage massique total, correspondant aux proportions des espèces dans les échantillons étudiés. Les deux lignes droites correspondent à un équilibrage des charges + du PTEA et – des NPM. Les ratios X étudiés sont signalés par des pointillés.

NP		X^0 optimal estimé			nombre de chaînes par NP		
d_0 (nm)	σ	A	B	C	A	B	C
8,5	0,3	0,32	1,4	2,7	73 ± 5	29 ± 1	13 ± 1
7,1	0,26	0,25	1,1	2,1	49 ± 4	20 ± 1	9 ± 1

TABLE 5.1 – Estimation du rapport X^0 de stœchiométrie de charge entre nanoparticules et copolymère, et le nombre de chaînes de copolymère par nanoparticule correspondant.

Après avoir décrit la préparation des échantillons et introduit la notion de stœchiométrie de complexation de charge, nous pouvons présenter les échantillons obtenus en nous limitant dans un premier temps à une description de l'observation directe des échantillons, à l'échelle macroscopique des dispersions, puis en microscopie à l'échelle locale des objets.

2 Observation directe des échantillons

Les dispersions de NPM et de copolymères sont dans un premier temps observées directement à l'œil nu, puis au microscope électronique en transmission (MET) moyennant un séchage préalable, pour tenter de voir les objets qui les composent. Ces observations conditionnent l'étude des propriétés statiques de ces dispersions qui sera développée dans la section 3.

2.1 Observation macroscopique des échantillons

Les échantillons synthétisés présentent dès la synthèse un aspect limpide ou turbide, parfois sédimenté, donnant une première information sur la taille des objets fabriqués. La turbidité des échantillons indique la présence de gros agrégats de taille comparable ou supérieure à la longueur d'onde λ de la lumière visible (le spectre visible allant de 400 nm à 800 nm), soit typiquement de quelques centaines de nanomètres jusqu'à plusieurs microns. Une complexation trop importante entraîne la formation de macro-agrégats de taille supérieure au micron qui sédimentent très vite, et forment un floc peu compact. La figure 5.4 montre l'aspect des échantillons pour les différents copolymères (*A*, *B* et *C*) utilisés et le rapport X de chaque mélange, pour une concentration massique uniforme $c_0 = 1\%$. On remarque que les échantillons *A* (à base de 2k-60k) sont toujours limpides, tandis que les *B* (5k-30k) sont turbides pour $X = 0,5$ à 2, et que les *C* sédimentent en formant un dépôt d'épaisseur importante compte tenu de la faible concentration en nanoparticules (pour $c_0 = 1\%$ et $X = 1$ on a $\phi_{NP} \sim 0,1\%$). Pour les copolymères *A*, *B*, puis *C*, les agrégats de nanoparticules sont donc de plus en plus gros, et pour *C* ne semblent plus former qu'un macro-agrégat qui pourrait être percolé macroscopiquement.

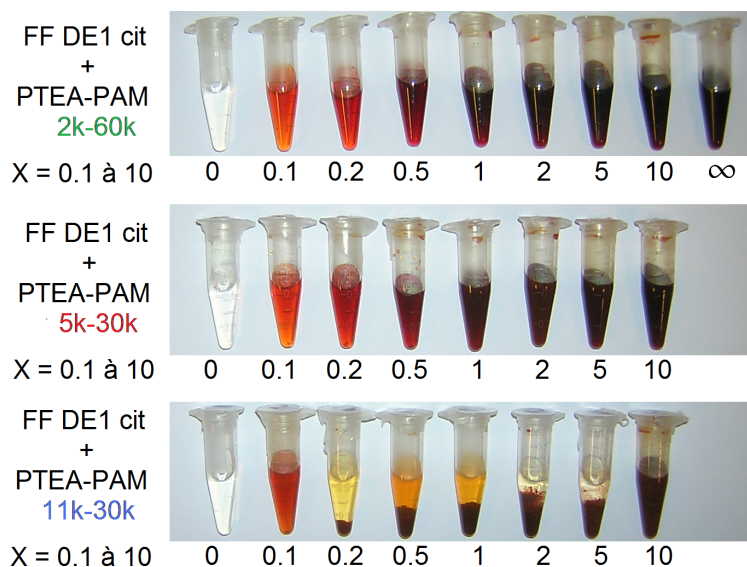


FIGURE 5.4 – Photographie des échantillons obtenus en synthèse rapide pour différentes masses moléculaires de copolymère et de rapport de mélange X , pour une concentration massique $c_0 = 1\%$. On remarque l'aspect turbide des échantillons *B* obtenus à partir des 5k-30k et la sédimentation des échantillons *C* obtenus avec le 11k-30k.

Une première analyse est possible concernant les agrégats *C* : En comparant les volumes V_{floc} et V_{NP} occupés respectivement par le floc et par les nanoparticules dans l'échantillon, on remarque que $V_{\text{floc}}/V_{\text{NP}} \sim 150$, ce qui montre une structure très peu dense du floc, qui ne peut être expliquée par la seule présence de polymère en brosse³.

3. En prenant en compte le modèle de Daoud-Cotton [272] et en respectant la stoechiométrie

Une possibilité pour expliquer cet important volume du floc est une structure fractale des agrégats qui le composent. Si l'on considère que le floc est constitué d'un seul agrégat, on peut en déduire sa dimension fractale d_F comme :

$$d_F = 3 \left[1 - \frac{\ln(\phi_{\text{NP/floc}})}{\ln(N_{\text{NP/floc}})} \right]^{-1} \quad (5.6)$$

avec $\phi_{\text{NP/floc}}$ la fraction volumique en nanoparticules dans le floc et $N_{\text{NP/floc}}$ le nombre de nanoparticules dans le floc. L'application numérique pour le PTEA_{11k-b}-PAM_{30k}, $X = 0,5$ à 5 donnent $d_F \approx 2,62 \pm 0,02$. Rappelons pour comparaison que cette valeur est plus grande que les prédictions de modèles de type RLCA ($d_F \approx 2,1$) ou DLCA ($d_F \approx 1,78$).

Si le floc est toutefois constitué d'un empilement dense (donc non-fractal!) d'agrégats fractals qui ont sédimenté les uns sur les autres, alors on peut relier le nombre et la taille de ces agrégats à leur dimension fractale d_F . En particulier, il est possible de déduire de la mesure d'une dimension fractale d_F par DNPA ou DXPA et de la fraction volumique de NP dans le floc $\phi_{\text{NP/floc}}$, le nombre $N_{\text{NP/agg}}$ de NPM par agrégat. On obtient alors par conservation de la matière le nombre $N_{\text{agg/floc}}$ d'agrégats dans le floc et le volume V_{agg} occupé par chaque agrégat, ou de façon équivalente une taille moyenne d_{agg} des agrégats fractals :

$$N_{\text{NP/agg}} \sim \phi_{\text{NP/floc}}^{\frac{d_F}{d_F-3}} \quad (5.7)$$

$$N_{\text{agg/floc}} \sim \frac{N_{\text{NP/floc}}}{N_{\text{NP/agg}}} \quad (5.8)$$

$$V_{\text{agg}} \sim \frac{V_{\text{floc}}}{N_{\text{agg/floc}}} \quad (5.9)$$

$$d_{\text{agg}} \sim V_{\text{agg}}^{1/3} \sim N_{\text{NP/agg}}^{1/d_F} d_{\text{NP}} \quad (5.10)$$

d_F	2	1,85	1,5
$N_{\text{NP/agg}}$	40 000	5 030	200
N_{agg}	$2,5 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{12}$
d_{agg} (nm)	2 000	1 000	342
$q = 1/d_{\text{agg}}$ [\AA^{-1}]	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$

TABLE 5.2 – Estimation de la taille des agrégats à partir du volume du floc et de la dimension fractale d_F (pour les NPM DE1-C2 ($d_0 = 8,5$ nm, $\sigma = 0,29$) et le copolymère C, avec $X = 1$, $c_0 = 1\%$, $\phi_{\text{NP/floc}} = 20\%$) à partir d'arguments de conservation et de loi d'échelle, sans prise en compte de la polydispersité.

Le tableau 5.2 présente les valeurs numériques obtenues pour quelques valeurs de d_F possibles. La mesure de d_F en diffusion de rayonnement aux petits angles à des vecteurs de diffusion q même trop grands pour accéder un régime de Guinier pourra ainsi permettre de déterminer une taille des agrégats du floc. Précisons que les

d'environ 15 chaînes par nanoparticules pour $X = 1$, on trouve qu'au mieux, ce rapport atteint à peine 20 en supposant que le volume restant est occupé par une couronne de polymère solvatée entourant chaque nanoparticule, ce qui est loin d'être le cas

évaluations du tableau 5.2 supposent les objets monodisperses. Puisqu'une assemblée d'objets fractals polydisperses occupent un volume plus grand qu'une assemblée d'objets fractals monodisperses (à masse totale conservée⁴), ces évaluations basées sur la taille macroscopique occupée par ces agrégats surestiment la taille moyenne des agrégats fractals dans le floc.

2.2 Observation des agrégats en MET (après séchage)

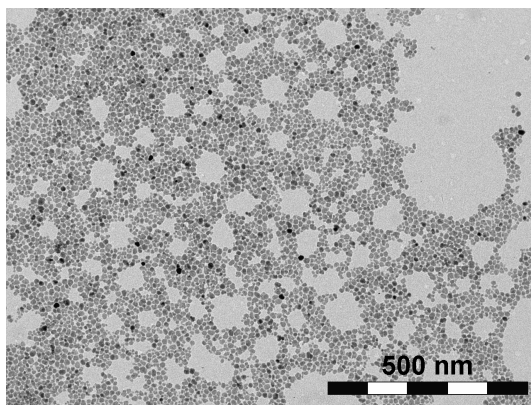


FIGURE 5.5 – Image de MET d'un échantillon du ferrofluide citraté sans ajout de copolymère (témoin). Les NPM sont toutes connectées entre elles et l'on distingue des vacuoles, probablement dues à une séparation de phase déclenchée lors du séchage.

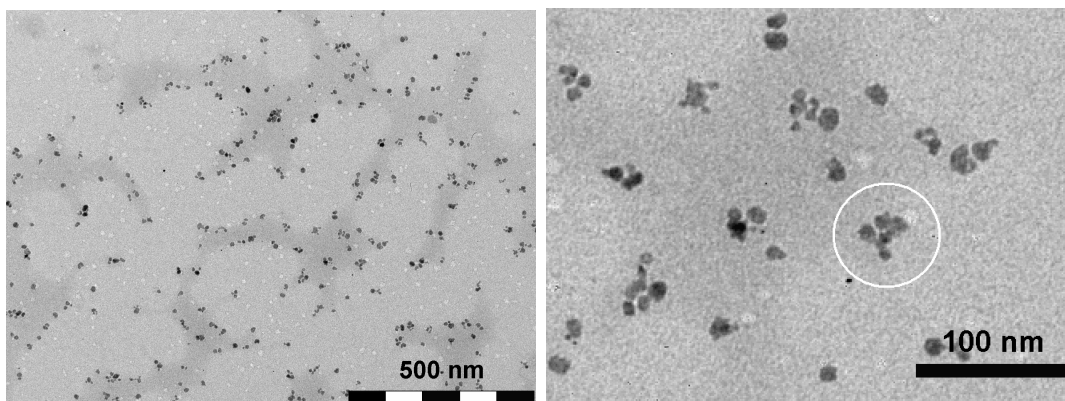


FIGURE 5.6 – Image de MET d'un échantillon A (FFDE1 + 2k-60k $X = 0,2$ $c_0 = 0,5\%$). Le cercle blanc (de diamètre 70 nm) indique une distance caractéristique de répulsion des objets, signant la présence d'une couronne de polymère.

4. Soit deux agrégats fractals de masse $N_1 = N_2 = N$ chacun, de dimension d_F et occupant à eux-deux un volume total $V \sim 2N^{3/d_F}$; une polydispersité introduite par une asymétrie telle que $N_1 = N - \Delta N$ et $N_2 = N + \Delta N$ entraîne au second ordre en ΔN un volume total $V' \sim V[1 + 3(3 - d_F)(\Delta N/N)^2/(2d_F^2)]$, soit $V' \geq V$ car on a nécessairement $d_F \leq 3$.

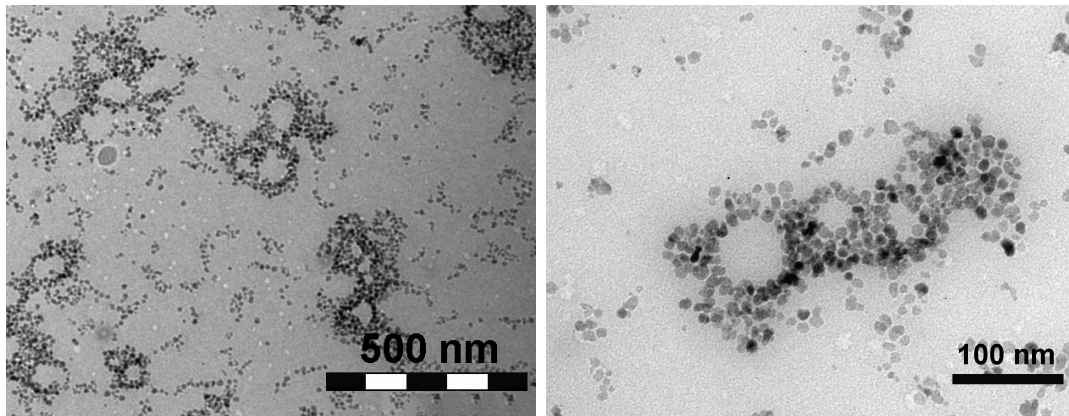


FIGURE 5.7 – Image de MET d'un échantillon B (FFDE1 + 5k-30k $X = 1$ $c_0 = 0,5\%$). On remarque la présence de plus gros agrégats denses et de plus petites chaînes de nanoparticules qui se maintiennent à distance. On note également l'existence de vacuoles de taille régulière au sein des plus gros objets.

L'aspect des objets synthétisés est précisé à l'échelle locale par observation en microscopie électronique en transmission. Un séchage préalable des échantillons est alors nécessaire, mais dans le cas des ferrofluides celui-ci induit généralement une déstabilisation et suffit à entraîner une agrégation des nanoparticules avant l'évaporation complète du solvant. Il faut donc être particulièrement critique sur les clichés obtenus en MET, car les agrégats observés peuvent être simplement dus à cette étape de séchage.

Les images de microscopie de trois échantillons sont représentés sur les figures 5.6, 5.7 et 5.8, tandis qu'à titre de témoin, nous avons représenté sur la figure 5.5 un cliché de MET du ferrofluide citraté seul.

Sur toutes ces figures on discerne principalement les NPM de maghémite, au contraste plus marqué. Sur la figure 5.6, on remarque que les agrégats de nanoparticules de l'échantillon A sont formés de quelques nanoparticules et sont assez régulièrement espacés entre eux, ce qui diffère nettement du ferrofluide seul où les NPM sont toutes agrégées. On distingue également des zones claires qui semblent avoir confiné les agrégats dans les zones plus sombres lors du séchage, et qui sont clairsemées de petits grains blancs, vraisemblablement attribuables au copolymère. La distance caractéristique d'approche entre deux agrégats est une signature de l'existence d'une couronne de polymère stabilisatrice de PAM autour de chacun d'eux. L'épaisseur apparente de cette couronne est ici d'environ 20 nm en l'absence de solvant, et doit être encore plus grande en solution. Les agrégats formés semblent donc de type « cœur-coquille », avec un noyau formé de NPM et de polymère (blocs de PTEA), entouré d'une couronne de polymère en brosse, assurant une forte répulsion entre clusters à courte portée (blocs de PAM).

Les échantillons B et C forment des agrégats de plus en plus gros à mesure que la longueur du bloc de PTEA croît et celle du PAM décroît. On note dans l'échantillon B la présence de petits agrégats filiformes disjoints, et celle de gros amas contenant des vacuoles d'une centaine de nanomètre à peine. Les petits agrégats fins semblent montrer que là-aussi une répulsion à courte portée a maintenu ces agrégats à distance

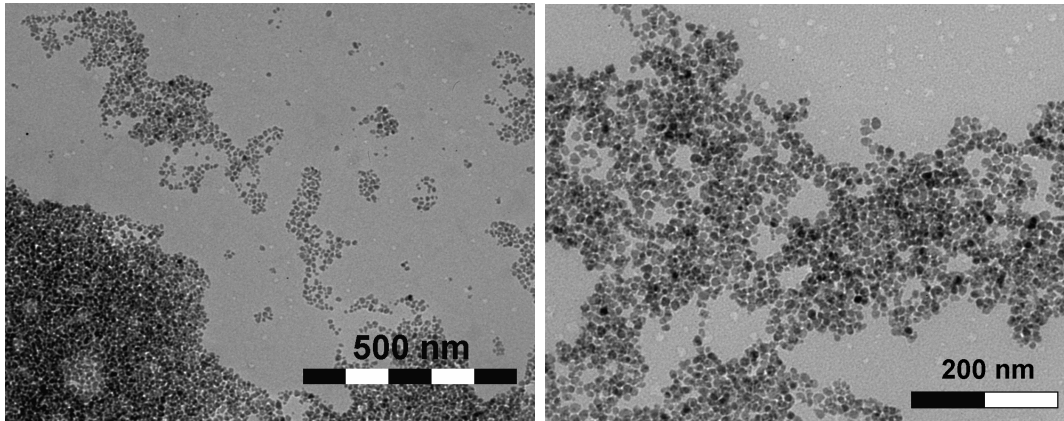


FIGURE 5.8 – Image de MET d'un échantillon C (FFDE1 + 11k-30k $X = 1$ avec $c = 1\%$ à gauche (non-exposé à un champ) et $c = 0,5\%$ à droite après avoir été exposé à $H \sim 800$ kA/m à l'occasion d'une mesure de biréfringence statique). Dans les deux cas, on distingue des zones très denses et des vacuoles.

grâce à une couronne de polymère ici invisible. En revanche, les plus gros amas et les vacuoles, qui sont également observées dans le ferrofluide seul, s'apparentent à des effets d'agrégation dus au séchage. Notons que dans tous ces clichés on trouve également des NPM seules, comme c'est visible sur toutes les trois figures 5.6, 5.7 et 5.8.

Les observations macroscopiques des échantillons, couplées aux observations locales par MET de ces agrégats hybrides qui les composent, nous permettent de mettre en évidence l'existence d'agrégats de NPM et de copolymère de taille finie, avec une probable structure interne de type « cœur-coquille ». Les dispersions de ces objets présentent des propriétés statiques et dynamiques que nous allons sonder séparément, en nous limitant pour les techniques qui l'exigent aux dispersions stables colloïdalement, c'est-à-dire les échantillons de type A et B .

3 Propriétés statiques des dispersions

Dans cette section, nous nous intéressons aux propriétés statiques des échantillons en les répartissant sur trois approches : d'abord par une analyse en termes de diffusion statique de la lumière, puis par des mesures d'aimantation, et enfin par biréfringence magnéto-induite.

3.1 Mesures de diffusion statique de la lumière

La diffusion statique de la lumière (SLS) est particulièrement sensible à la masse des objets en dispersion, c'est pourquoi, toute chose étant égales par ailleurs, l'intensité diffusée devrait-elle présenter un maximum en fonction du rapport X pour les échantillons contenant les agrégats de plus grande masse.

La figure 5.9 présente l'intensité diffusée par les échantillons de type A et B à un angle $\theta_{\text{SLS}} = 173^\circ$, soit à un vecteur de diffusion $q_{\text{SLS}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, mesurée avec

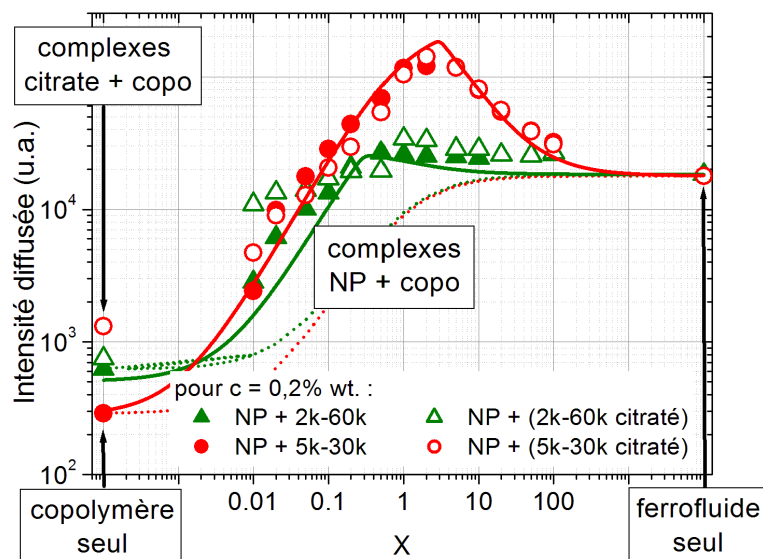


FIGURE 5.9 – Intensité diffusée des échantillons *A* et *B* en fonction de X , pour une concentration $c_0 = 0,2\%$ des espèces. Les lignes en pointillés correspondent à la somme attendue des intensités diffusées des espèces si elle n’avaient pas interagi. Les lignes en trait plein correspondent au modèle stœchiométrique proposé par Berret [89]

l’appareil NanoZS⁵. Cette figure compare l’intensité diffusée par des échantillons préparés avec le protocole standard à $c_0 = 0,2\%$ et à X variables (symboles pleins), à celle diffusée par des échantillons préparés à partir d’une solution de copolymère initialement citratée à $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{copo}} = [\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{NP}} = 8 \text{ mM}$ (symboles évidés).

Pour les deux protocoles, les échantillons présentent un signal de diffusion supérieur à la somme des intensités diffusées des espèces si elles n’avaient pas interagi (courbes monotones en pointillés). La série *B* présente un net maximum pour $X = 2$, indiquant qu’il existe un rapport « préféré » $X_p \approx 2$ du système, qui est proche du rapport de stœchiométrie de charge calculé $X^0 = 1,6$, soit $X_p \sim X^0$. En revanche, la série *A* présente un plateau au delà de $X \sim 0,5$ ou 1 qui est moins évident à justifier en terme d’optimum de complexation.

Hypothèse d’une complexation stœchiométrique

Nous proposons dans un premier temps un traitement similaire à celui proposé par J.-F. Berret [89] pour des échantillons formés dans des conditions très proches, mais à partir de NPM de maghémite plus petites, ainsi que pour d’autres oxydes. Ce modèle décrit l’intensité diffusée par une assemblée d’agrégats formés par un assemblage stœchimétrique de NPM et de copolymère chargé/neutre. En comparant des préparations à différents X , ce modèle évalue l’intensité diffusée tantôt par la coexistence d’agrégats et de copolomères ($X \leq X_p$), tantôt par la coexistence d’agrégats et de NPM ($X \geq X_p$), alors qu’au sein de chaque agrégat, la stœchiométrie locale X_p serait préservée. Ce modèle prévoit une expression de l’intensité diffusée

5. Il s’agit de l’intensité notée « Derived Count Rate »

$I_{\text{SLS}} = I_{\text{SLS}}(X, q \rightarrow 0)$ en fonction du rapport X du mélange qui s'écrit comme :

$$I_{\text{SLS}}(X \leq X_p) = K_{\text{copo}} M_{\text{copo}} c^0 \frac{X_p - X}{X_p(1 + X)} + K_{\text{agg}} M_{\text{agg}} c^0 \frac{X(1 + X_p)}{X_p(1 + X)} \quad (5.11)$$

$$I_{\text{SLS}}(X \geq X_p) = K_{\text{agg}} M_{\text{agg}} c^0 \frac{1 + X_p}{1 + X} + K_{\text{NP}} M_{\text{NP}} c^0 \frac{X - X_p}{1 + X} \quad (5.12)$$

avec K_i et M_i respectivement les constantes de couplage et les masses de chacune des espèces i . Notons que ces courbes sont normalement adaptées pour ajuster le facteur de Rayleigh $\mathcal{R}(q, c)$ qui est défini à partir de I_{SLS} par un étalonnage préalable avec le toluène $I_{\text{SLS, Tol}} : \mathcal{R}(q, c) = \mathcal{R}_{\text{std}} \frac{I_{\text{SLS}}(q, c) - I_{\text{eau}}}{I_{\text{SLS, Tol}}} \left(\frac{n}{n_{\text{Tol}}} \right)^2$, avec \mathcal{R}_{std} et n_{Tol} le rapport de Rayleigh et l'indice optique du toluène. Les courbes correspondant à ce modèle stœchiométrique sont représentés en trait plein sur la figure 5.9. En renormalisant cette expression par l'intensité diffusée à $X \rightarrow \infty$, nous avons estimé le rapport X_p à environ $X_p = 0,3$ pour les échantillons *A* et $X_p = 3$ pour les échantillons *B*. Dans le cadre de ce modèle stœchiométrique, tous les réactifs réagissent lorsque $X = X_p$. Notons que nous n'avons pas pu en l'état poursuivre le traitement de nos résultats en accédant à une lecture rigoureuse de la masse des objets M_{agg} , faute de connaître le facteur de contraste associé K_{agg} .

La connaissance précise de la charge de surface des NPM donne accès au nombre de chaînes $n_{\text{copo/NP}}$ de copolymère par nanoparticule :

$$X_p = \frac{M_{\text{NP}}}{n_{\text{copo/NP}} M_{\text{copo}}} \quad (5.13)$$

Néanmoins, une mince incertitude sur le volume et la surface des NPM et donc sur leur charge par masse entraîne une large incertitude sur la valeur de $n_{\text{copo/NP}}$.

Nous étudions deux possibilités pour évaluer la charge structurale moyenne par particule. La première en considérant que nos NPM sont des sphères de diamètre $d_0^{\text{VSM}} = 8,5$ nm et de polydispersité $\sigma^{\text{VSM}} = 0,3$, on trouve alors que la charge par NPM est de $q_{\text{NP}} = 540 e^-$. On peut donc calculer, à partir des valeurs de X_p déduites de l'ajustement, que les rapports $n_{\text{copo/NP}}$ pour les deux copolymères utilisés prennent les valeurs $n_{\text{copo A/NP}} = 78$ et $n_{\text{copo B/NP}} = 14$. La seconde évaluation de la charge est effectuée en considérant la taille des NPM à partir du comptage en MET ($d_0^{\text{MET}} = 11,6$ nm, $\sigma^{\text{MET}} = 0,15$ et $\langle b/a \rangle = 0,8$, évalué pour $N_{\text{comptage}} = 439$). Dans ce deuxième cas, on trouve une charge par NPM de $q_{\text{NP}} = 975 e^-$, et à partir des mêmes valeurs de X_p , des rapports $n_{\text{copo/NP}}$ pour les deux copolymères de $n_{\text{copo A/NP}} = 146$ et $n_{\text{copo B/NP}} = 26$.

En comparant avec les travaux de J.-F. Berret, effectués sur des nanoparticules plus petites ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $d_0^{\text{VSM}} = 6,3$ nm et $\sigma^{\text{VSM}} = 0,23$), on remarque que seul notre seconde évaluation de la charge q_{NP} peut être cohérente avec son modèle de complexation stœchiométrique. Pour ces plus petites particules, le nombre de copolymère par NPM était de $n_{\text{copo B/NP}} = 14$. La charge q_{NP} des NPM étant proportionnelle à la surface des particules, le nombre $n_{\text{copo/NP}}$ de copolymère qui annule la charge structurale d'une NPM doit augmenter avec sont diamètre d_0 .

Cependant, l'évaluation de la taille par VSM suppose que pour une compensation totale de la charge on ait, pour les échantillons *A*, $X_A^0 = 0,32$ et $n_{\text{copo A/NP}}^0 = 73$, et pour les échantillons *B*, $X_B^0 = 1,4$ et $n_{\text{copo B/NP}}^0 = 29$. La taille évaluée par MET

suppose que pour une compensation totale de la charge on ait, pour A , $X_A^0 = 0,37$ et $n_{\text{copo}A/\text{NP}}^0 = 120$, et pour B , $X_B^0 = 1,6$ et $n_{\text{copo}B/\text{NP}}^0 = 48$. Dans l'hypothèse où tous les agrégats formés respecteraient la stœchiométrie X_p , Les agrégats hybrides seraient donc à $X_p \gtrsim X^0$ légèrement chargés négativement.

Ce modèle de diffusion de la lumière à $q \rightarrow 0$ suppose que l'intensité diffusée par chaque espèce est toujours proportionnelle au produit $M_i c_i$, ce n'est malheureusement plus le cas pour les objets de taille trop grande, où l'on sort du régime de Guinier. On remarque bien ce désaccord pour le cas de l'échantillon B $X = 2$, où l'intensité diffusée semble atteindre un plateau.

En comparant les échantillons préparés selon les deux protocoles (avec ou sans ajout préalable de citrate dans le copolymère), on remarque que les copolymères en présence de citrate, avant même l'ajout de NPM, semblent diffuser d'avantage, ce qui signifierait que les ions citrates et les copolymères forment des complexes sans NPM. Si cette complexation s'avère importante, elle pourrait entrer en compétition avec la complexation « NPM + copolymère », et cela même dans le protocole de synthèse classique, puisque les NPM sont dispersées dans une solution de citrate de sodium. Nous discuterons de cet effet plus amplement dans la section 4.

3.2 Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation, réalisées par SQUID à 300 K, permettent de sonder les propriétés magnétiques des échantillons sous champ. Ces mesures peuvent permettre de mettre en évidence un effet de susceptibilité anisotrope liée à l'orientation sous champ des objets, ou de couplage magnétique des NPM du à une forte concentration locale au sein d'un agrégat.

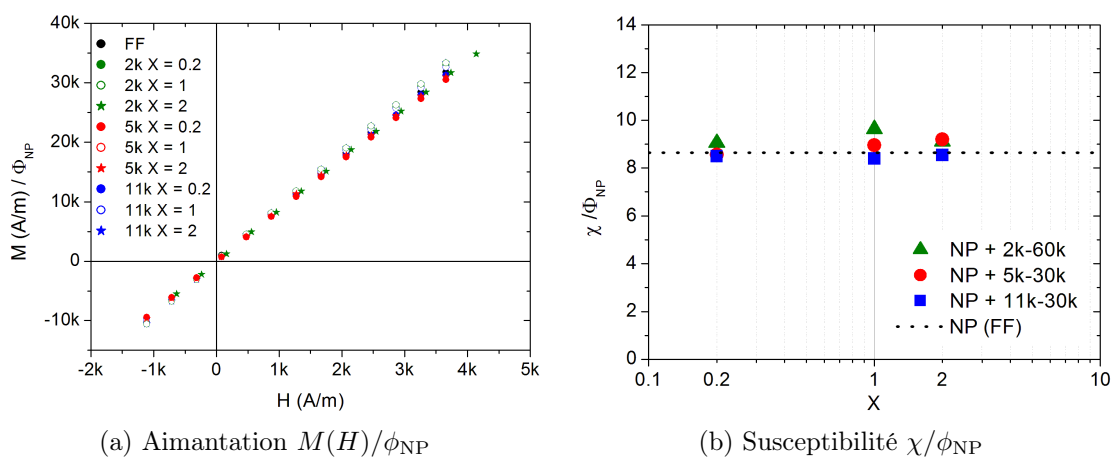


FIGURE 5.10 – Mesure d'aimantation initiale et de la susceptibilité correspondante χ/ϕ_{NP} des différents échantillons et du ferrofluide précurseur.

La susceptibilité magnétique χ mesurée pour quelques uns de nos échantillons et ramenée à leur concentration en nanoparticules magnétiques ϕ_{NP} est reportée dans la figure 5.10(b). Compte tenu des barres d'erreurs (non représentées) sur la concentration en NPM dans les échantillons, le faible écart entre les différentes mesures de susceptibilité ne permet pas de dégager un effet clair lié à la présence des

agrégats. Nous observons un comportement typiquement paramagnétique similaire à celui du ferrofluide en solution.

Pour mesurer les propriétés magnétiques de nos agrégats, nous avons donc eu recours à une technique de biréfringence magnéto-induite, complémentaire de ces mesures d'aimantation.

3.3 Biréfringence magnéto-induite en champ statique

La biréfringence magnéto-induite est ici employée pour quantifier les propriétés magnéto-sensibles des agrégats au travers de leur couplage magnéto-orientationnel avec un champ magnétique statique H allant de quelques dizaines d'œrsted à 10 000 Oe (soit 800 kA/m) [313]. Les courbes de biréfringence sous champ mesurées sur les séries d'échantillons A et B étudiées sont respectivement présentées sur les figures 5.11 et 5.12.

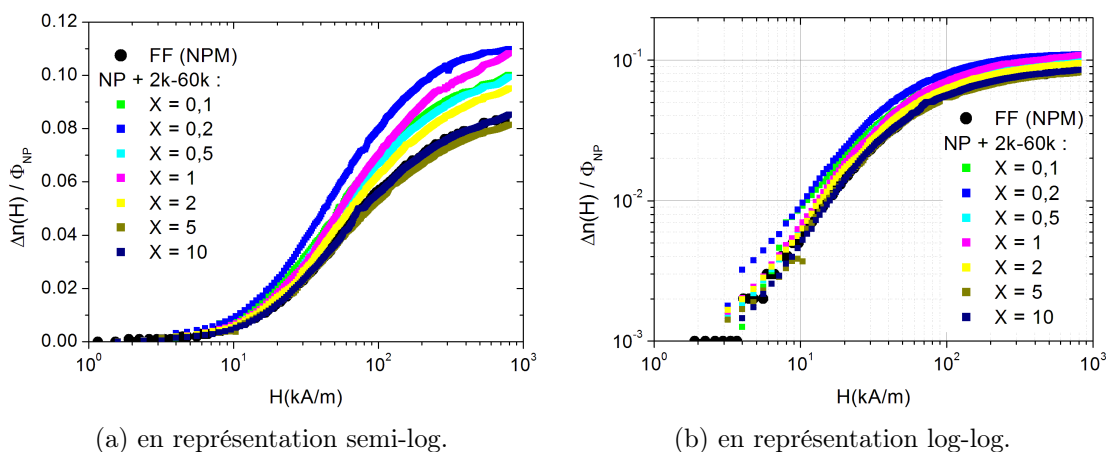


FIGURE 5.11 – Mesures de biréfringence magnéto-induite en champ H statique pour les échantillons A (FF + 2k-60k) à différents ratios X .

On remarque dans le cas de la série A une biréfringence en champ statique très proche de celle du ferrofluide (suivant une loi de Langevin du 2^e ordre en \mathcal{L}_2) avec toutefois une biréfringence à saturation sensiblement plus élevée pour les valeurs de l'ordre de $X \sim 0,2$.

Pour le cas des échantillons de la série B , l'écart à la biréfringence du ferrofluide est encore plus marquée, et présente à la fois un signal plus important et plus sensible au champ. Pour le rapport $X = 2$, la dispersion est déstabilisée sous champ fort et la mesure d'une biréfringence à saturation est impossible.

Il est difficile de poursuivre l'analyse de ces courbes de biréfringence en termes de susceptibilité magnétique anisotrope, car les propriétés magnéto-orientationnelles des objets dépendent à la fois de la taille du noyau des agrégats, de leur fraction volumique, et de leur rapport d'aspect « longueur/largeur », susceptible d'évoluer si les agrégats se déforment à champ fort.

Néanmoins, ces courbes de biréfringence magnéto-induite nous montrent que nos objets sont bien biréfringents sous champ, et nous serviront pour vérifier les

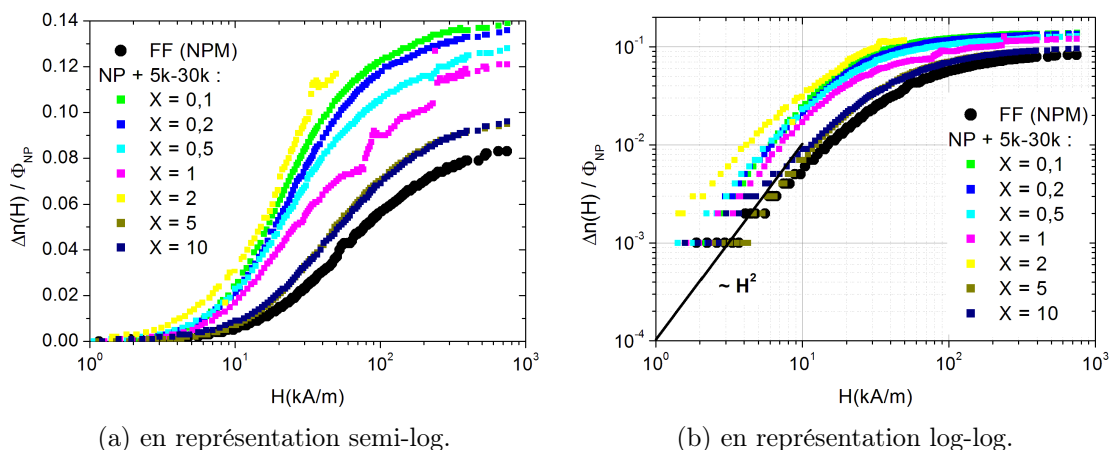


FIGURE 5.12 – Mesures de biréfringence magnéto-induite en champ H statique pour les échantillons B (FF + 5k-30k) à différents ratios X .

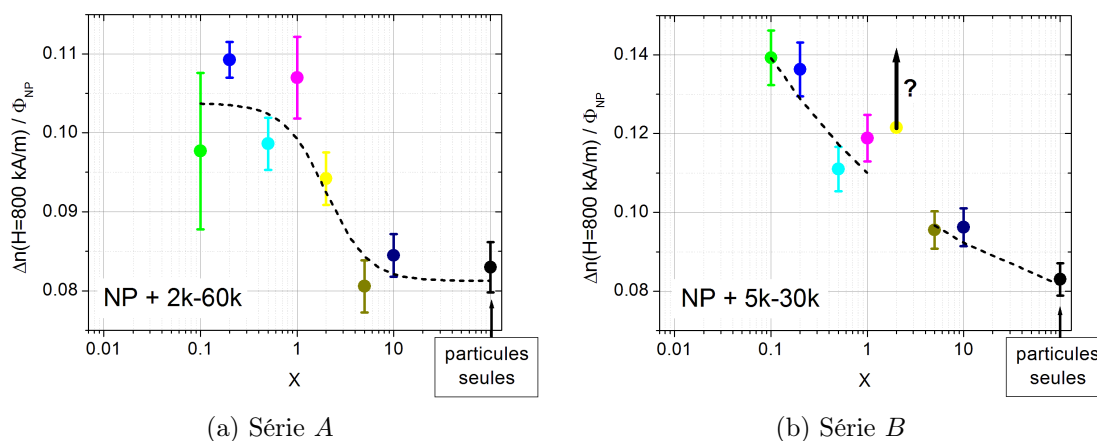


FIGURE 5.13 – Biréfringence $\Delta n(H = 800 \text{ kA/m})/\phi_{\text{NP}} \sim \delta n_{\text{sat}}$ des échantillons A et B en fonction du rapport X . Les courbes en tirets sont des guides pour l'œil.

conditions de linéarisation du sinus dans les mesures de relaxation de biréfringence mesurées sur un autre montage.

Les propriétés statiques que nous avons mesurées sur nos échantillons sont principalement sensibles au noyau des agrégats (lumière diffusée, aimantation, biréfringence) mais ne nous ont fourni aucune information sur leur taille externe, incluant leur couronne de polymère. D'autres techniques utilisant les propriétés de relaxations dynamiques sont donc employées maintenant pour accéder à ces grandeurs.

4 Propriétés dynamiques des dispersions

Pour avoir accès aux tailles des agrégats incluant leur couronne de polymère, nous allons étudier les propriétés dynamiques de relaxation des dispersions, car ces dernières font intervenir les coefficients de diffusion browniens translationnels et

orientationnels des agrégats en suspension. Les fluctuations de position sont sondées par diffusion dynamique de la lumière tandis que les fluctuations d'orientation sont mesurées par relaxation de biréfringence magnéto-optique en champ faible.

4.1 Fluctuations de translation : analyse par DLS

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est basée sur la mesure des fluctuations temporelles du signal de diffusion statique de la lumière que nous avons présenté sur la figure 5.9. Elle permet d'extraire des temps caractéristiques correspondant au temps de diffusion des espèces en solution telles que nos agrégats sur des distances de l'ordre du vecteur d'onde q sondé.

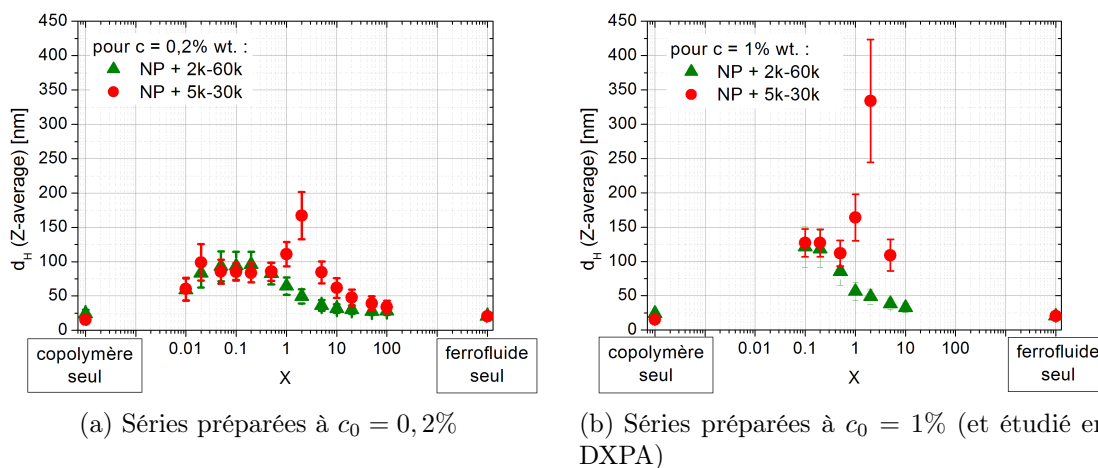


FIGURE 5.14 – Mesure par DLS des diamètres hydrodynamiques d_H des agrégats hybrides « NPM + copolymère » de type A et B à différents X préparés à deux concentrations c_0 différentes (Les barres d'erreurs correspondent à la largeur de la distribution *PdI width*).

Nous avons reporté sur la figure 5.14 les tailles hydrodynamiques déterminées par DLS des agrégats A et B préparés pour différents X et c_0 selon le protocole standard. On constate que la taille maximale des objets formés correspond à un X assez proche d'un rapport stœchiométrique X^0 puisque les tailles maximales sont obtenues pour le A aux alentours de $X_{\max} \sim 0,1$ et pour le copolymère B pour $X_{\max} \sim 2$.

Pour la concentration de mélange $c_0 = 0,2\%$, les tailles hydrodynamiques d_H des échantillons A au niveau du rapport $X \sim 0,2$ sont d'environ 100 nm. Cet échantillon correspond à celui observé en TEM sur la figure 5.6, où l'on distinguait les effets d'une couronne de polymère assurant une répulsion entre objets, même sous l'effet du séchage préalable aux observations. L'évaluation de la taille globale par DLS est légèrement plus grande que celle de TEM, et pourrait s'expliquer par un effet du séchage en TEM entraînant une déshydratation du polymère et un rétrécissement de la couronne.

La comparaison entre les figures 5.14(a) et 5.14(b) montre également un fort effet de la concentration de mélange c_0 des espèces, des objets plus gros étant obtenus à

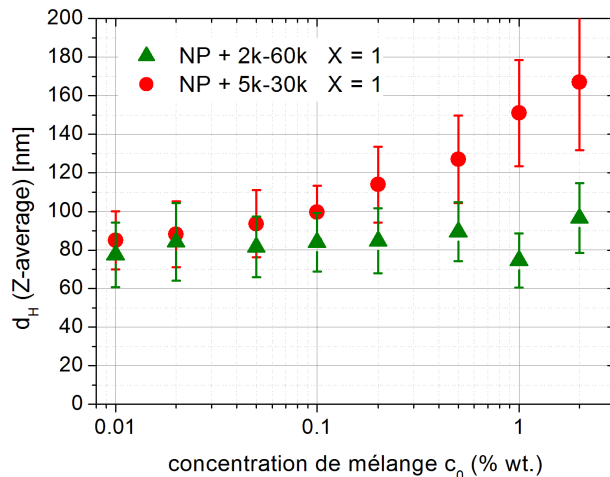


FIGURE 5.15 – Effet de la concentration c_0 sur la taille hydrodynamique d_H de complexes préparés à $X = 1$, déterminés par DLS sur les agrégats A et B (les tailles d_H sont toutes mesurées après dilution à $c_{\text{mesure}} = 0,01\%$ wt. ou $0,02\%$ wt., et les barres d’erreurs correspondent à la largeur de la distribution *PdI width*).

plus grande concentration. Cet effet est d’ailleurs plus marqué sur les échantillons B . Une comparaison de la taille hydrodynamique d_H entre échantillons A et B en fonction de la concentration c_0 à rapport X constant et égal à 1 est illustrée sur la figure 5.15.

Un dernier effet est ici étudié concernant l’influence du citrate libre en solution. Sur la figure 5.16, nous comparons les diamètres hydrodynamiques obtenus par les deux voies de synthèses, avec et sans ajout de citrate dans le copolymère. Nous remarquons qu’une nette différence apparaît entre les deux protocoles pour les rapports X très faibles, et en particulier en l’absence totale de NPM. En effet, la solution de copolymère citratée sans ajout de NPM présente des diamètres hydrodynamiques de l’ordre de $d_H \sim 80$ nm, aussi bien pour le copolymère 2k-60k que pour le 5k-30k, tout à fait comparable aux tailles des objets hybrides « NPM + copolymère », et très supérieures aux tailles d_H mesurées sans citrate (~ 20 nm). On met donc ici aussi en évidence l’existence de complexes « citrate + copolymère » en plus de celle des agrégats hybrides « NPM + copolymère ». Le citrate lié aux NPM n’est donc pas l’unique agent complexant du copolymère, qui peut se complexer également au citrate libre, et entrer en compétition avec la formation d’agrégats hybrides même dans le protocole dit « classique ».

Compte tenu de l’existence de complexes « citrate + copolymère », les tailles hydrodynamiques mesurées sont biaisées par l’existence des deux types d’objets. Le signal de DLS étant basé sur les fluctuations de l’intensité de lumière statique diffusée, les espèces au contraste le plus marqué participeront principalement au signal diffusé, et donc aux fluctuations détectées, ce qui avantage principalement les agrégats à base de NPM. On peut donc penser que nos mesures des tailles d_H des complexes « NPM + copolymères » par DLS devraient être assez fiables pour les rapports de X suffisamment grands, mais cela uniquement à condition que la proportion d’agrégats « citrate + copolymère » ne soit pas beaucoup plus grande.

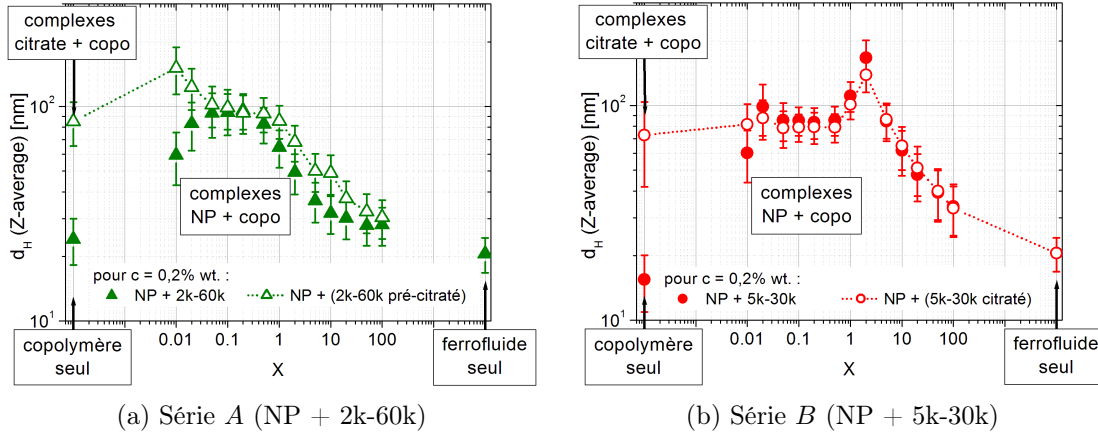


FIGURE 5.16 – Comparaison des tailles hydrodynamiques d_H mesurées sur les dispersions lorsqu’elles sont préparées à partir d’une solution de copolymère à $c_0 = 0,2\%$ initialement citratée ($[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{copo}} = [\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{NP}}$, symboles évidés) ou non (symboles pleins, $[\text{Na}_3\text{Cit}]_{\text{copo}} = 0 \text{ M}$).

Pour réaliser une mesure de taille hydrodynamique complémentaire de celle de DLS en étant uniquement sensible aux objets magnétiques en solution, nous utilisons les propriétés magnéto-orientationnelles de nos agrégats mis en évidence dans la partie 3.3, en procédant à des mesures de relaxation de biréfringence magnéto-induite.

4.2 Fluctuations de rotation : analyse par biréfringence dynamique

La présence d’un signal de biréfringence dans les échantillons sous l’effet d’un champ magnétique statique a été décrite dans la partie 3.3. Le fait que cette biréfringence, ramenée à ϕ_{NP} constant, soit supérieure à celle du ferrofluide, constituait une première information concernant les propriétés magnéto-orientationnelles des agrégats.

La relaxation de ce signal avec un temps caractéristique largement supérieur à la microseconde (voir figure 5.17(a)) confirme qu’il s’agit bien d’une relaxation d’orientation de gros objets magnétiques sensibles à un champ, et non d’objets de taille comparables à celles des NPM seules [313].

Rappelons qu’en l’absence de déformation⁶, le temps caractéristique de désorientation τ_{bir} est au premier ordre proportionnel à $d_{H,\text{agg}}^3$, le cube du diamètre hydrodynamique de l’agrégat (cf. éq. 3.77), ce qui en fait un moyen très adapté pour mesurer les tailles hydrodynamiques des agrégats magnétiques, c’est-à-dire avec leur couronne de polymère. Comme nous l’annonçons plus haut, cette technique n’est sensible qu’aux objets magnétiques optiquement anisotropes et préalablement alignés sous champ, donc tout à fait insensible à la présence de complexe « citrate + copolymère ».

6. On peut considérer que c’est le cas dans le régime à champ faible ($H \approx 5,6 \text{ kA/m} \sim 70 \text{ Oe}$), visible sur les figures 5.11 et 5.12.

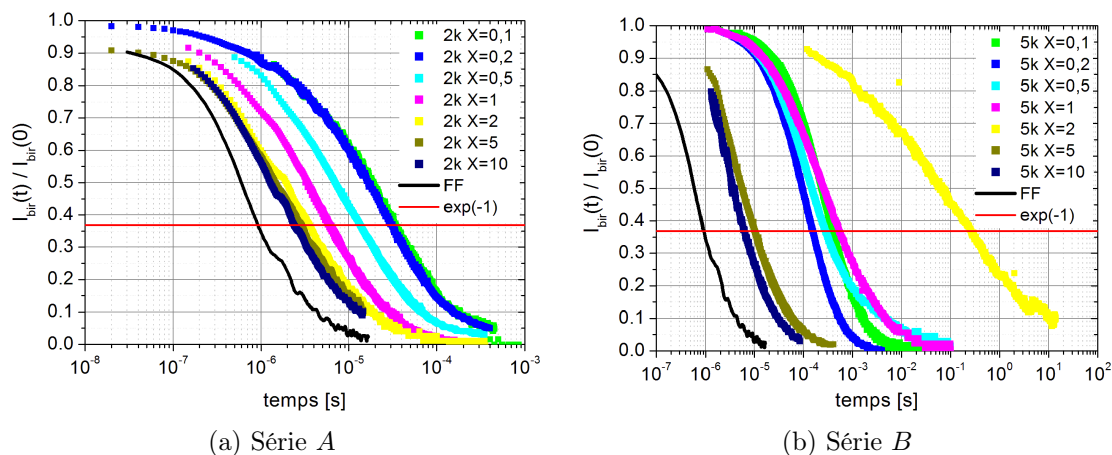


FIGURE 5.17 – Relaxation de biréfringence mesurée sur des échantillons préparés à $c_0 = 1\%$ et à différents X avec les copolymères A et B .

Les courbes de relaxation de biréfringence magnéto-induite mesurées sur les échantillons de type A et B à différents X et $c_0 = 1\%$ sont représentés sur la figure 5.17. On remarque que pour la plupart des échantillons les courbes de relaxation peuvent être ajustées par des exponentielles étirées décrites à l'aide des paramètres τ_H et α , comme le montre l'exemple d'ajustement de la figure 5.18(a). Pour les échantillons A , les courbes se ressemblent beaucoup et montrent que le paramètre α lié à la polydispersité est relativement constant ($\alpha \approx 0,55 \pm 0,05$) tandis que le temps caractéristique τ_H évolue sur à peine deux décades. En revanche, les échantillons B présentent des courbes de relaxations à l'évolution différente, avec un temps caractéristique τ_H explorant plus de 5 décades, et un paramètre de polydispersité α diminuant jusqu'à $\alpha \approx 0,27$ pour l'échantillon $X = 2$. Ces paramètres sont reportés sur la figure 5.18(b) et peuvent être reliées à la taille hydrodynamique moyenne $\bar{d}_{H,\text{bir}}$ au moyen de la relation 4.15 introduite au chapitre précédent, et sont reportées sur la figure 5.19 pour les différents échantillons. Elles y sont comparées aux tailles déterminées par DLS.

Pour la série A , une distribution de taille hydrodynamique d_H des agrégats peut être estimée à partir des courbes de relaxation de biréfringence présentées sur la figure 5.17(a). En utilisant un traitement proposée par Wilhelm *et al.* [314], nous pouvons approcher la distribution de taille (hydrodynamique) $P_A(d_H)dd_H$ des objets des échantillons A à partir des paramètres d_H^0 et α :

$$P_A(d_H, d_H^0, \alpha)dd_H = \frac{3\alpha}{d_H} \left(\frac{d_H}{d_H^0}\right)^{3\alpha} \exp\left[-\left(\frac{d_H}{d_H^0}\right)^{3\alpha}\right] dd_H \quad (5.14)$$

$$d_H^0 = \left(\frac{6k_B T \tau_H}{\eta \pi}\right)^{1/3} \quad (5.15)$$

où d_H^0 et τ_H ont été reliés en reprenant l'expression 3.77.

Cette approche n'est cependant justifiée que pour le cas d'objets ayant une biréfringence spécifique δn_0 n'évoluant pas drastiquement avec leur taille, c'est pourquoi nous l'avons appliqué ici aux seuls échantillons de la série A , dont la biréfringence

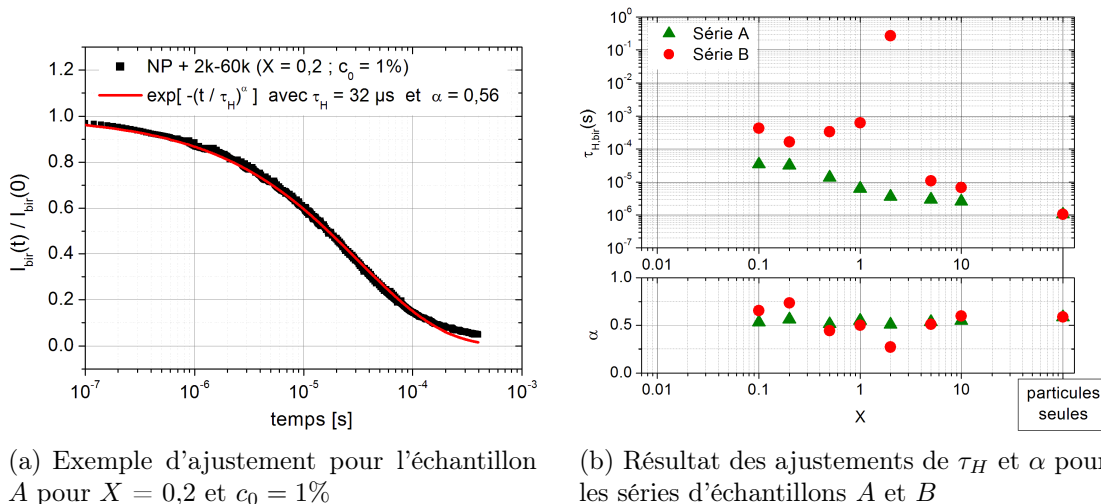


FIGURE 5.18 – Résultats de l'analyse de la relaxation de biréfringence par un ajustement en exponentielle étirée sur des échantillons préparés à $c_0 = 1\%$ et à différents X avec les copolymères A et B.

à saturation est assez proche du ferrofluide (cf. figure 5.13(a)). La distribution de taille ainsi déterminée est illustrée par la figure 5.20. On y voit que les échantillons à $X = 0, 1$ et $X = 0, 2$ sont les plus gros, avec une taille hydrodynamique moyenne d'environ 55 nm assez largement distribuée avec un écart-type de 30 nm.

Que l'on considère les tailles déduites des distributions de taille $P_A(d_H)$ ou les \bar{d}_H présentés sur la figure 5.19, on constate que les tailles déduites de la relaxation de biréfringence pour les échantillon A sont plus faibles que celles mesurées par DLS. Cela est probablement dû au fait qu'en relaxation de biréfringence, on n'est plus sensible aux complexes « citrate + copolymère ». Le contraste optique plus faible de ces derniers par rapport à ceux contenant des NPM indique que les complexes à base de citrate sont probablement en nombre comparable à ceux à base de NPM. La création de ces complexes citratés consomme du copolymère, et l'on peut logiquement s'attendre à ce que la quantité restante de copolymère biaise le rapport stœchiométrique X effectif perçu par les NPM lors de leur complexation avec le copolymère.

Les agrégats de la série B présentent en relaxation de biréfringence comme en DLS une taille d_H qui est maximale pour le rapport $X = 2$. Toutefois, on y note presque un ordre de grandeur entre les tailles mesurées par ces deux techniques. la raison en est l'importante sédimentation des plus gros agrégats à l'échelle de quelques minutes, qui affecte surtout la DSL, car celle-ci nécessite entre 10 et 16 comptage de quelques dizaines de secondes chacun afin de collecter une statistique de comptage suffisante pour calculer une fonction de corrélation du signal de DLS. La relaxation de biréfringence ne nécessite quant-à-elle que l'application d'un pulse de champ magnétique faible de quelques millisecondes pour permettre de mesure une taille, éventuellement améliorée par une moyenne sur plusieurs acquisitions. Dans le second cas, les agrégats ont donc moins le temps de sédimenter, et la mesure de taille est plus juste. Cet écart entre les tailles moyennes ainsi mesurées rend

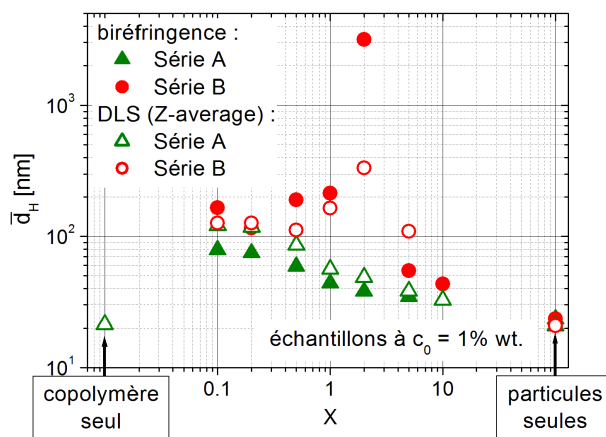


FIGURE 5.19 – Comparaison des tailles hydrodynamiques moyennes \bar{d}_H mesurées par relaxation de biréfringence (symboles pleins) et par DLS (symboles évidés, points repris de la figure 5.14(b)).

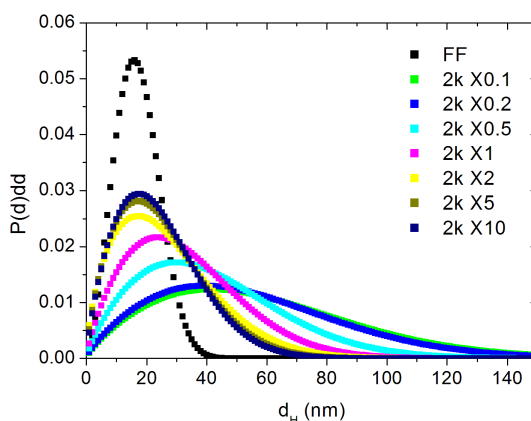


FIGURE 5.20 – Distribution $P(d_H)dd_H$ de taille hydrodynamique d_H des échantillons A, obtenu à partir des relaxations de la figure 5.17(a) en pratiquant le traitement décrit par Wilhelm *et al.* [314].

compte de l'importante polydispersité des agrégats dans cet échantillon préparé au voisinage du rapport stœchiométrique $X \sim X^0$, c'est-à-dire proche de l'optimum de complexation.

Cette polydispersité particulièrement prononcée à cette valeur de X peut être recherchée dans la voie de synthèse particulièrement rapide des échantillons : Si la complexation des espèces chargées négativement (NPM) et chargées positivement (copolymère) n'est pas nécessairement stœchiométrique dans chaque proto-agrégat formé, la probabilité de former, en plus d'agrégats stœchiométriques, des agrégats non-stœchiométriques avec un excès de charges négatives ou positives, n'est pas nulle et peut être en première approximation comparable. Dans ces conditions, la croissance des proto-agrégats globalement neutres électriquement seraient stabilisés en des agrégats d'une certaine taille grâce à leur couronne de polymère stabilisatrice de PAM ; en revanche, les proto-agrégats chargés de charge opposés pourraient

se complexer entre-eux, en dépit de l'existence de leur couronne de PAM, pour former des agrégats beaucoup plus gros soumis à la sédimentation. L'existence de cette complexation entre gros agrégats de charge opposée expliquerait l'importante polydispersité observée expérimentalement. Un protocole de synthèse différent pour l'élaboration de nos échantillons, qui uniformiserait les concentrations de NPM et de copolymère lors de la synthèse, serait donc souhaitable pour éviter une complexation non-contrôlée des proto-agrégats en des structures beaucoup plus grandes.

Les mesures de biréfringence et de diffusion de lumière nous ont permis d'évaluer les tailles des agrégats hybrides « NPM + copolymère », ainsi qu'un rapport X de complexation optimum pour ces agrégats, mais ils ne fournissent aucune information sur la structure interne de ces agrégats. En particulier, aucune mesure moyenne de la compacité des agrégats et de leur structure locale à l'échelle des NPM n'a été mise en évidence. Pour répondre à ces questions, nous avons procédé à des mesures de diffusion de rayonnement aux petits angles.

5 Structure locale des agrégats

La structure locale des agrégats formés en synthèse rapide est étudiée par diffusion de rayonnement aux petits angles⁷. Comme cette technique n'est sensible qu'à l'organisation locale de la matière et non à son état macroscopique, les échantillons C préparés à partir du copolymère 11k-30k et qui sont pour la plupart sédimentés peuvent également être étudiés, ce qui n'était pas le cas pour les techniques employées plus tôt (diffusion de la lumière, biréfringence).

Nous proposons dans un premier temps une étude par DXPA des échantillons de type B et C contenant les plus gros agrégats et permettant une discussion commune des résultats, puis nous présenterons l'analyse des échantillons de type A contenant des agrégats plus petits. Quelques échantillons de type B et C (préparés avec des NPM plus petites) ont été étudiés par DNPA (PAXY – LLB). Ces résultats, compatibles avec les résultats de DXPA détaillés ci-dessous, sont publiés dans [315].

5.1 Spectres de diffusion $I(q)$ des échantillons B et C

Les spectres de diffusion $I(q)$ des échantillons préparés à différents X avec les copolymères B et C sont illustrés sur la figure 5.21. Ces systèmes étant composés de nombreuses sous-espèces (NPM, PTEA, PAM, eau), il est important de pouvoir séparer les contributions des différentes espèces pour pouvoir ensuite étudier la structure interne des objets.

Nous remarquons sur ces figures que le signal des copolymères PTEA_{5k}- b -PAM_{30k} et PTEA_{11k}- b -PAM_{30k} sont faibles devant celle des NPM. Le décalage vertical des spectres des différents complexes, plus visible aux grands q , est dû à l'augmentation de la concentration de NPM dans les échantillons lorsque X augmente. Puisque le signal diffusé par le copolymère est négligeable devant celui des NPM dans chacun des cas, nous pouvons considérer que nous ne sommes sensible qu'à la taille et à l'organisation spatiale des NPM. En divisant ces spectres $I(q)$ par celui des NPM

7. Dans cette étude, la gamme de vecteur de diffusion $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 3 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ est plus limitée à petits q qu'au chapitre 4.

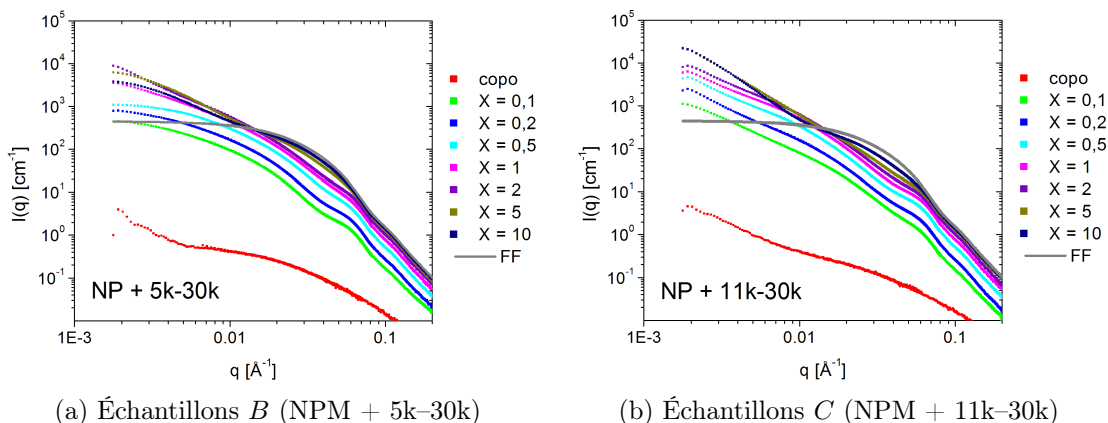


FIGURE 5.21 – Spectres de diffusion $I(q)$ mesurés par DXPA sur des échantillons *B* et *C* préparés pour différents rapports X .

seules sans interaction apparente (ferrofluide dilué), nous aurons accès à l'organisation interne des NPM dans les agrégats.

En revanche, la structure des chaînes polymères dans les agrégats, notamment en contact étroit avec les NPM, n'est pas accessible avec nos moyens. Dans d'autres complexes hybrides protéine-polymère, la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) a été employée avec succès pour isoler successivement les contributions des seules protéines et polymères grâce à la technique de variation de contraste [21] permettant d'obtenir une description détaillée de l'organisation des deux espèces. Néanmoins, le contraste trop important aux neutrons des NPM d'oxyde de fer, ainsi que leur aimantation locale, ne permettent pas d'isoler le signal des seules chaînes organiques dans l'eau lourde (voir p. 89).

5.2 Facteurs de structure $S(q)$ des échantillons *B* et *C*

Nous décrivons d'abord les facteurs de structure $S(q)$ des échantillons *B* et *C* préparés pour les rapports $X \leq 2$, pour lesquels on a un éventuel excès de copolymère. Nous commençons par les échantillons de type *C* qui ne présentent que deux régimes caractéristiques dans la gamme de q explorée.

Échantillons *C* pour $X \leq 2$

Les facteurs de structure $S(q)$ des échantillons *C* préparés pour $0,1 \leq X \leq 2$ sont présentés sur la figure 5.22(a).

Rappelons que ces échantillons avaient précipités et ne pouvait être étudiés en diffusion de la lumière ou en biréfringence. Ils apparaissent ici très grands puisque l'on n'atteint pas le régime de Guinier des agrégats. En revanche, le régime à $q \leq 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ montre une évolution de $S(q)$ assez régulière suivant une pente en $\sim q^{-1,5}$, indiquant une structure fractale très peu compacte, de dimension fractale $d_F = 1,5$.

Cette faible dimension fractale est à rapprocher de l'observation du volume du floc de ces échantillons dans la section ???. On voit que cette dimension fractale $d_F \approx 1,5$ diffère de celle $d_F = 2,62$ déduite d'un modèle d'agrégat fractal unique, et

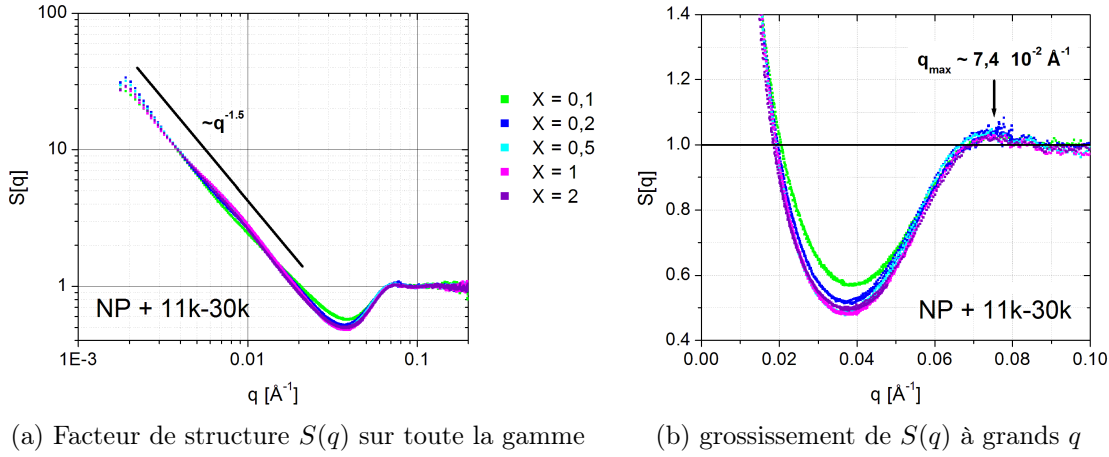


FIGURE 5.22 – Facteur de structure $S(q)$ des échantillons C (NPM + PTEA_{11k}- b -PAM_{30k}) préparés à $c_0 = 1\%$ pour les rapports $X \leq 2$.

est plutôt en accord avec un empilement dense d'objets fractals, de taille ~ 350 nm et de masse $N_{agg} \sim 200$ calculée dans le tableau 5.2.

L'analyse du $S(q)$ à grands q , agrandie sur la figure 5.22(b), montre l'existence d'un pic de structure à $q_{mp} = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ indiquant la distance au contact des NPM ($2\pi/q_{mp} = d_{mp} = 8,5$ nm) correspondant au diamètre d_{NP} des NPM.

Il s'agit donc d'une structure à la fois très fortement liée et en même temps de très faible densité. La dimension fractale d_F est inférieure à celle d'agrégats formés par DLCA ($d_F = 1,78$ [87]), où l'agrégation est produite dès le premier contact entre espèces (identiques).

Échantillons B pour $X \leq 2$

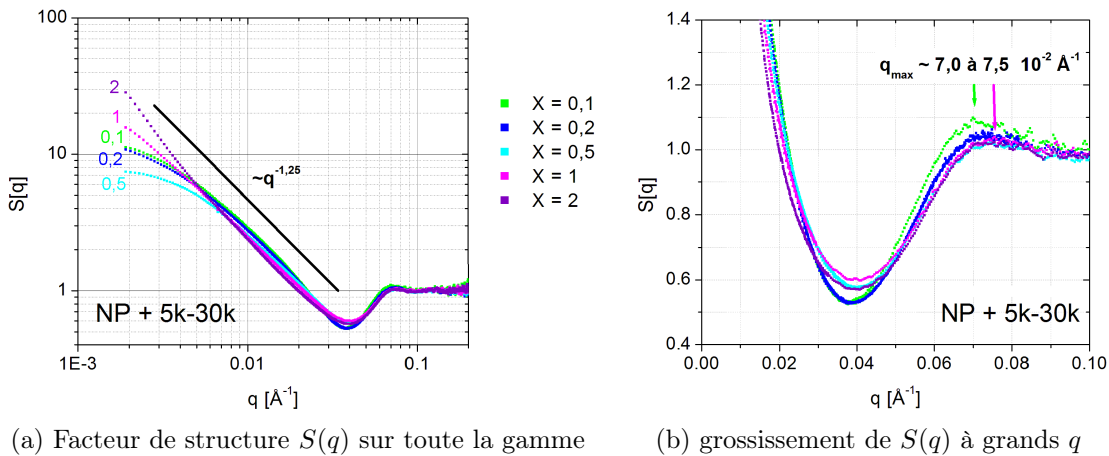


FIGURE 5.23 – Facteurs de structure $S(q)$ des échantillons B (NPM + PTEA_{5k}- b -PAM_{30k}) préparés à $c_0 = 1\%$ pour les rapports $X \leq 2$.

Les facteurs de structure $S(q)$ des échantillons B pour $X \leq 2$ présentent en

revanche des tailles plus petites et pour la plupart accessibles par nos mesures de DXPA, comme le montre la figure 5.23(a).

Nous retrouvons aux q intermédiaires ($6 \cdot 10^{-3} \text{Å}^{-1} \leq q \leq 3 \cdot 10^{-2} \text{Å}^{-1}$) une pente moins raide que pour les C , d'environ $q^{-1,25}$, indiquant une structure fractale légèrement moins dense et assez proche d'une structure linéaire.

À grands q , on note également la présence d'un pic au contact à $q_{\text{mp}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{Å}^{-1}$ pour les échantillons à X de 0,2 à 2, tandis que pour le cas $X = 0,1$ correspondant à un fort excès de copolymère, ce pic est décalé à $q_{\text{mp}} = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{Å}^{-1}$ et indique une distance inter-particule de $d_{\text{mp}} = 9,0 \text{ nm}$, donc une structure locale plus lâche.

Lorsqu'on considère le domaine à $q \leq 6 \cdot 10^{-3} \text{Å}^{-1}$, on voit que les échantillons présentent différents comportements. On y observe tantôt un domaine de Guinier ($X \leq 0,5$), tantôt un prolongement du régime intermédiaire avec la même pente en $q^{-1,25}$ ($X = 1$), tantôt une augmentation de la pente en $q^{-1,7}$ ($X = 2$) signalant une augmentation de la « dimension fractale apparente » aux échelles supérieures, compatible avec l'apparition de ramifications.

Nous avons mentionné au chapitre précédent que l'existence d'interactions dipolaires magnétiques entre NPM pouvait entraîner une dimension fractale plus basse, notamment dans les processus d'agrégation de type DLCA et RLCA de particules magnétiques [300]. Néanmoins, le terme de couplage magnétique dipolaire, caractérisé par un paramètre $\bar{\gamma}/\phi = 26$, est ici comparable aux particules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (M) de $\bar{\gamma}/\phi = 25$ étudiées au chapitre 4, pour lesquelles un processus d'agrégation plus progressif (de type RCLA) conduisait à la formation de clusters de dimension fractale $d_F \approx 2,05 \pm 0,05$, c'est-à-dire ne s'écartant pas sensiblement de la dimension fractale attendue $d_F = 2,10 \pm 0,05$ pour une agrégation RLCA classique.

La dimension fractale apparente que l'on constate dans nos agrégats hybrides est donc probablement due aux copolymères partiellement adsorbants : d'une part, les blocs de PTEA minimisent leur énergie libre en s'adsorbant à la surface des NPM, et permettant ainsi une forte liaison entre NPM, d'autre part les blocs de PAM minimisent leur énergie libre lorsqu'ils s'organisent en une couronne de polymère en périphérie du noyau. Ces affinités antagonistes, semblables aux surfactants, favorisent une liaison forte entre NPM et la création d'une large interface NPM/solvant. Des propriétés similaires conduisent les tensio-actifs à la formations de micelles de forme sphériques, cylindriques, lamellaires ou encore dans des réseaux bicontinus [195], que l'on retrouve avec certains copolymères [316,317]. On peut donc penser que la minimisation de ces frustrations est à l'origine de morphologies localement cylindriques et ramifiées, compatibles avec les valeurs $1,2 \leq d_F \leq 1,5$ observées, ainsi qu'avec les observations en MET déjà décrites p. 173.

Échantillons B et C pour $X = 5$ et $X = 10$

Les échantillons B et C préparés pour les rapports $X = 5$ et $X = 10$ présentent un facteur de structure $S(q)$ assez différents de ceux présentés plus tôt. Nous les avons représentés sur la figure 5.24, où à titre de comparaison nous y avons joint les spectres des échantillons B et C à $X = 2$.

On remarque pour les deux types de copolymères utilisés que le pic de premier voisin à $q \approx 7,4 \cdot 10^{-2} \text{Å}^{-1}$ est beaucoup moins marqué, et le que le trou de corrélation à $q = 4 \cdot 10^{-2} \text{Å}^{-1}$ est beaucoup moins profond. Dans les conditions où $X \geq X_p$, les

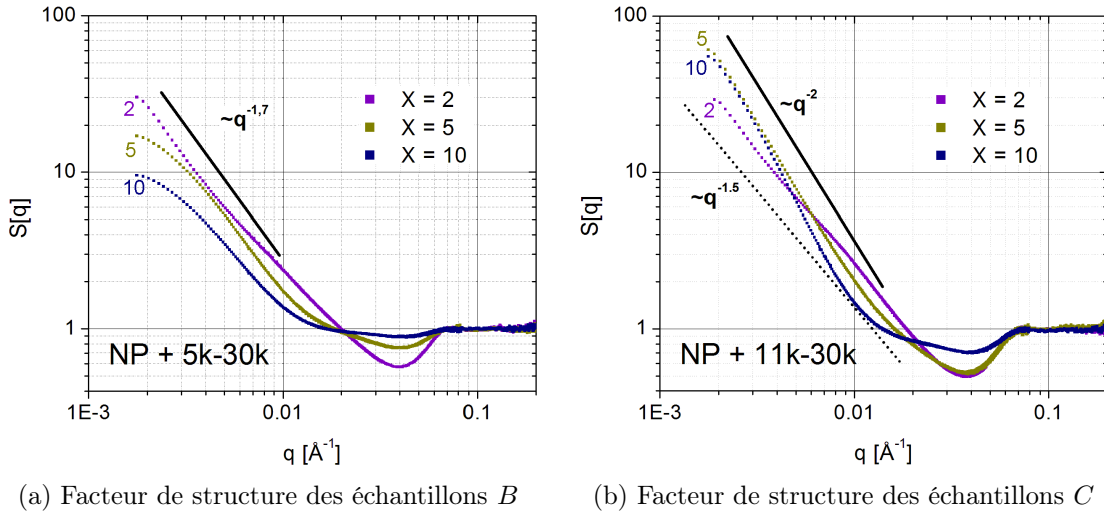


FIGURE 5.24 – Facteurs de structure $S(q)$ des échantillons B et C préparés à $c_0 = 1\%$ pour les rapports $X \geq 2$.

complexes hybrides ne sont plus préparés avec un excès de copolymère, mais plutôt avec un excès de NPM. Dans ces conditions nous pouvons considérer que tous les copolymères ont réagi, mais pas nécessairement toutes les NPM. En conséquence, la coexistence de NPM libres avec les agrégats hybrides pour les échantillons préparés à $X \geq X_p$ entraînerait une intensité diffusée $I(q)$ contenant le facteur de structure $S_{\text{NP}}(q)$ des nanoparticules libres, le facteur de structure $S_{\text{agg}}(q)$ des agrégats hybrides, ainsi que des termes croisés liés aux interférences entre agrégats hybrides et NPM libres. L'analyse rigoureuse de ces données est donc délicate pour ces systèmes mixtes.

Si l'on néglige toutefois les termes croisés, on peut considérer que l'intensité diffusée est en première approximation la somme des intensités $I_{\text{NP libre}}(q)$ diffusée par les NPM libres et $I_{\text{agg}}(q)$ diffusée par les agrégats de NPM. Toujours dans cette approximation, le facteur de structure $S_{\text{exp}}(q)$ présenté sur le figure 5.24 peut s'écrire comme [19, 23, 281] :

$$(1 + n_{\text{lib/agg}})S_{\text{exp}}(q) = S_{\text{agg}}(q) + n_{\text{lib/agg}}S_{\text{NP libre}}(q) \quad (5.16)$$

où $n_{\text{lib/agg}}$ correspond au rapport entre le nombre de NPM libres en excès et le nombre de NPM dans les agrégats. Si l'on considère également que les nanoparticules libres sont pratiquement sans interaction, on peut estimer que $S_{\text{NP libre}}(q) \equiv 1$ et dans ce cas le facteur de structure des agrégats peut s'approcher par l'expression :

$$S_{\text{agg}}(q) = (1 + n_{\text{lib/agg}})S_{\text{exp}}(q) - n_{\text{lib/agg}} \quad (5.17)$$

Ce traitement a été appliqué sur la figure 5.25 pour les copolymères B et C . Les spectres $S_{\text{agg}}(q)$ sont assez bien ajustés à grands q ($q \geq 0,02 \text{ \AA}^{-1}$) aux spectres des échantillons préparés à $X \leq 2$ à l'aide de l'unique paramètre de fit $n_{\text{lib/agg}}$. On y retrouve notamment le trou de corrélation à $q = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ aussi marqué que dans les agrégats préparés pour $X \leq 2$. Le nombre $n_{\text{lib/agg}}$ permettant les ajustements sont

typiquement de 0,1 à 4, et augmentent avec X , ce qui est cohérent avec un excès croissant de NPM dans les échantillons.

En reprenant la relation 5.12 du modèle de J.-F. Berret, décrit p.176, on peut tenter de relier ce paramètre $n_{\text{lib/agg}}$ au rapport X_p correspondant à la stœchiométrie préférée favorisant la formation d'agrégats. On trouve ainsi la relation suivante :

$$X_p = \frac{X - n_{\text{lib/agg}}}{1 + n_{\text{lib/agg}}} \quad (5.18)$$

En appliquant ce calcul aux échantillons B , on trouve une estimation de $X_p \approx 2 \pm 0,4$ ($X_p = 2,3$ pour $X = 5$ et $n_{\text{lib/agg}} = 0,8$; $X_p = 1,6$ pour $X = 10$ et $n_{\text{lib/agg}} = 3,2$), en très bon accord avec nos observations en SLS et DLS ($1,6 \leq X_p \leq 3$). Pour les échantillons C , on trouve un rapport préféré $X_p \approx 4,8 \pm 0,3$ ($X_p = 4,45$ pour $X = 5$ et $n_{\text{lib/agg}} = 0,1$; $X_p = 5,1$ pour $X = 10$ et $n_{\text{lib/agg}} = 0,8$), logiquement plus élevé que pour les échantillons B , et proche de nos estimations de stœchiométrie de charge ($X^0 \approx 3$) pour ces agrégats. Néanmoins pour $q < 0,02$, il subsiste avec ce traitement des distorsions importantes par rapport à la courbe observée à $X = 2$ (voir figure 5.25).

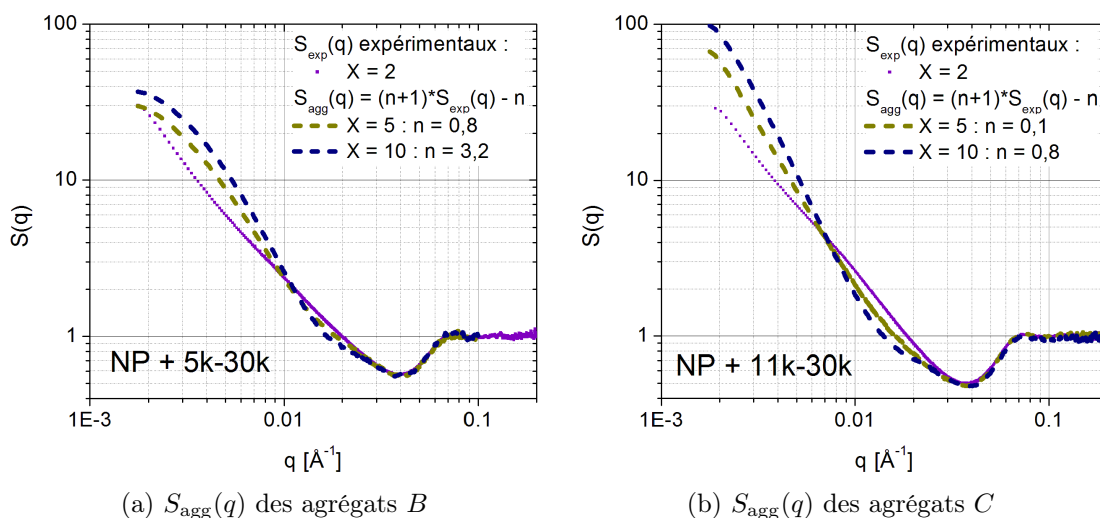


FIGURE 5.25 – Estimation des facteurs de structures $S_{\text{agg}}(q)$ des agrégats B et C pour $X \geq 5$, calculés après soustraction de la contribution des NPM libres avec le traitement proposé par la relation 5.17, où les termes d'interférences croisés entre agrégats et NPM libres sont ignorés.

5.3 Spectres de diffusion $I(q)$ des échantillons A

L'intensité diffusée par les échantillons A préparés avec les copolymères PTEA_{2k}- b -PAM_{60k} sont présentés sur la figure 5.26.

Comme pour les échantillons B et C , le décalage vertical des différentes courbes à grands q est simplement dû à la fraction volumique croissante de NPM avec l'augmentation de X . Le signal du copolymère est là encore suffisamment faible pour n'être principalement sensible qu'aux NPM. On peut déjà voir sur les différents

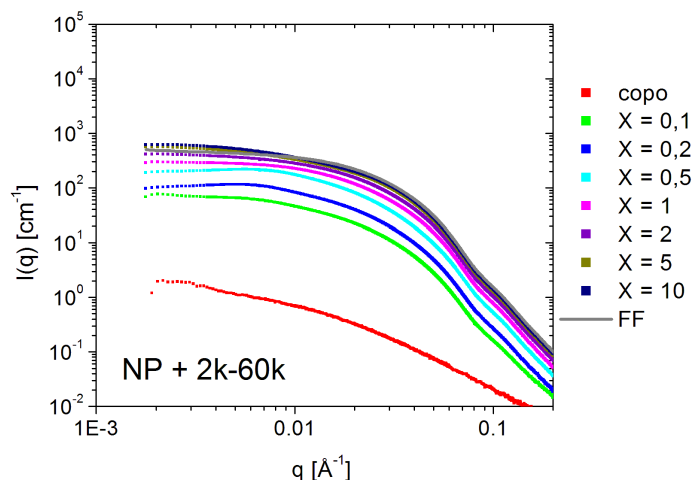


FIGURE 5.26 – Spectres de diffusion $I(q)$ des échantillons A préparés pour X allant de 0,1 à 10.

spectres $I(q)$ que les NPM sont très faiblement agglomérées, car le signal à petits q reste très proche de celui du ferrofluide pour tous les X explorés. Cependant, on sait que le volume hydrodynamique des objets détectés en DLS et en biréfringence est supérieur au volume des seuls NPM ou copolymères. Ces agrégats sont donc formés d'un nombre très faible de NPM, et leur volume est essentiellement dû à leur couronne de polymère.

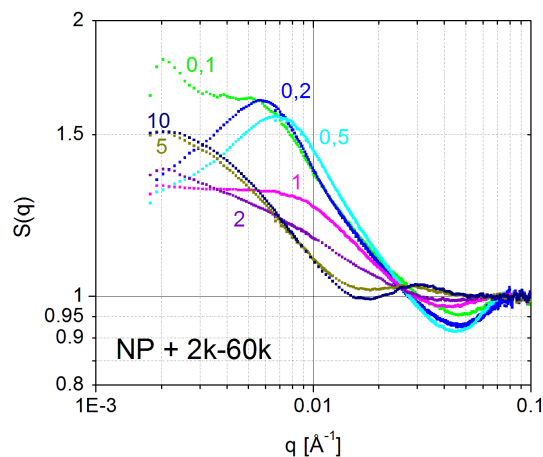


FIGURE 5.27 – Facteur de structure $S(q)$ des échantillons A préparés pour X allant de 0,1 à 10.

En divisant par l'intensité diffusée du ferrofluide seul, nous calculons le facteur de structure $S(q)$ des objets, que nous avons représenté sur la figure 5.27. La faible variation de $I(q)$ entre les échantillons et le ferrofluide entraîne un $S(q)$ assez plat en comparaison avec les échantillons B et C . On note pour tous les facteurs de structure une valeur maximale ne dépassant pas 2 dans notre gamme d'observation en q , ce qui semble indiquer que les agrégats hybrides « NP + copolymère » sont en

l'occurrence des doublets ou des singulets de NPM complexées avec des chaînes de copolymère.

Échantillons A préparés à $X = 0,2$ et $X = 0,5$

L'allure générale des courbes à petits q pour les échantillons $X \leq 1$ montre clairement l'existence d'interactions répulsives entre objets. Pour $X = 0,2$ et $X = 0,5$, on met en évidence un pic de corrélation correspondant à une distance moyenne entre objets répulsifs $d_{\text{int-agg}}$. Connaissant la fraction volumique ϕ_{NP} en NPM dans les échantillons, et le volume V_{NP} des NPM, nous pouvons évaluer à l'aide de la relation 3.32 le nombre moyen $\langle N_{\text{agg}} \rangle$ de NPM par objets, présenté dans le tableau 5.3. Dans ce tableau, nous y avons joint l'échantillon $X = 0,1$ pour lequel le statut de pic répulsif n'est pas évident, et sera discuté plus loin. Dans l'ensemble, les estimations de $\langle N_{\text{agg}} \rangle$ sont de l'ordre de 1 à 2, confirmant qu'il s'agit principalement de NPM seules ou en doublets qui se complexent avec le copolymère. Le pic répulsif à grande distance confirme qu'il s'agit d'objets de structure cœur-couronne où le polymère joue un rôle stabilisant connu dans [48].

Dans la partie droite du tableau 5.3, nous comparons les tailles hydrodynamiques d_H de ces deux échantillons, déduites des techniques de DLS (figure 5.14(b) p. 180) et de relaxation de biréfringence magnéto-induite (figure 5.19 p. 185) à la distance moyenne entre agrégats $d_{\text{int-agg}} = 2\pi/q_{\text{int-agg}}$. On voit que les tailles issues de la DLS sont très proches de la distance moyenne entre objets, ce qui signifie que les objets se gênent et que leur fluctuations translationnelles sont freinées par leur proximité relative, qui ici augmente la taille apparente des objets concernés. Les tailles déterminées par biréfringence ne sont pas aussi sensibles à l'encombrement et l'on peut donc considérer que ces tailles d_H sont plus fiables.

X	ϕ_{NP}	$q_{\text{int-agg}} (\text{\AA}^{-1})$	$\langle N_{\text{agg}} \rangle$	$d_{\text{int-agg}}$	$d_{H,\text{bir}}$	$d_{H,\text{DLS}}$
0,1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3} (?)$	1,3	126 (?)	79	121
0,2	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	1,4	107	75	118
0,5	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	1,8	92	59	85

TABLE 5.3 – Estimations des $\langle N_{\text{agg}} \rangle$ pour les échantillons A préparés pour $X \leq 0,5$, à l'aide de la relation 3.32 d'après [281]. Les dimensions sont exprimées en nm. Le signe « ? » indique pour le cas $X = 0,1$ l'incertitude de l'interprétation du coude à $q_{\text{int-agg}}$ comme un pic répulsif.

Échantillon A préparé à $X = 0,1$

Lorsque l'on regarde en détail l'allure du $S(q)$ pour l'échantillon $X = 0,1$, il est plus difficile de parler d'un pic répulsif : le facteur de structure à petits q ressemble plutôt à celui d'objets « cœur-couronne » en interactions attractives. Si l'on rappelle que dans cet échantillon, il y a respectivement 2 et 5 fois plus de copolymère par NPM que dans les deux échantillons discutés plus tôt, on peut penser que l'excès de polymère dans le milieu soit à l'origine d'un effet de déplétion entraînant l'attraction des objets à courte distance.

Pour nous en convaincre, déterminons la concentration massique en copolymère $c_m = c_m^*$ pour laquelle les copolymères entrent en régime semi-dilué, c'est-à-dire en contact dense, puis comparons-là à la concentration en polymère en excès dans l'échantillon. La concentration c_m^* correspond à la concentration massique en monomère au sein du volume occupé par une chaîne en régime dilué. Connaissant la taille hydrodynamique du copolymère A par nos mesures de DLS ($d_H = 22$ nm, voir figure 5.16 p. 182) et la masse d'une chaîne de copolymère ($m_{1\text{ copo}} = M_w/\mathcal{N}_A = 1,03 \cdot 10^{-19}$ g, où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro), nous pouvons calculer cette concentration seuil à $c_m^* \approx 6 m_{1\text{ copo}}/(\pi d_H^3)$, soit $c_m^* \approx 19$ mg/cm³. Or, notre échantillon est préparé à $c_{\text{copo}} = c_0/(1 + X)$ avec $X = 0,1$ et $c_0 = 1\%$ wt. = 10 mg/cm³. On a donc dans notre échantillon une concentration en copolymère $c_{\text{copo}} \approx 9$ mg/cm³. Puisqu'une partie de ce copolymère est consommée par la création de complexes, en reprenant l'expression 5.11 on montre que la concentration en copolymère en excès $c_{\text{copo}}^{\text{libre}} = c_0 (X_p - X)/(X_p(1 + X))$ est d'environ 6 mg/cm³ pour $X_p = 0,3$. La fraction volumique en copolymère libre est donc de $\phi_{\text{copo}}^{\text{libre}} = c_{\text{copo}}^{\text{libre}}/c_m^* \approx 30\%$, ce qui n'est pas du tout négligeable. En comparaison, la fraction volumique occupée par les complexes hybrides peut être estimée à partir de la taille $d_{H,\text{agg}}$ des objets déterminée par biréfringence dynamique (figure 5.19 p. 185). En utilisant la relation 3.32 p. 84, et en prenant $d_{H,\text{agg}} = 65$ nm, on trouve $\phi_{\text{agg}} \approx 13\%$, soit $\phi_{\text{agg}} < \phi_{\text{copo}}^{\text{libre}}$. Cette comparaison explique bien le rapprochement observé des objets hybrides par un effet de la déplétion exercée par le copolymère en excès, alors que leur couronne de polymère devrait les maintenir toujours répulsif.

Échantillons A préparés à $X \geq 1$

Les échantillons A préparés à $X \geq 1$ présentent des facteurs de structure $S(q)$ assez difficiles à interpréter. Par certains aspects, ils rappellent les échantillons B et C en excès de NPM, notamment au voisinage de $q = 4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Au-dessus de $X = 2$, le trou de corrélation disparaît et laisse place à un pic de corrélation à $q_{\text{mp}} \sim 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, tandis qu'un trou de corrélation se creuse à $q = 8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. La distance la plus probable entre NPM correspondant à $d_{\text{mp}} = 2\pi/q_{\text{mp}}$ est d'environ 20 nm, plus grande qu'une liaison au contact. Cela laisse penser à l'existence d'un autre type de liaison entre NPM et polymère. En effet des liaisons hydrogènes peuvent s'établir entre chaînes de PAM et les fonctions hydroxyl Fe-OH directement à la surface des particules de maghémite, ou entre le PAM et les terminaisons hydroxyl des molécules de citrate tapissant les NPM (voir figure 2.3 p. 60). De telles connexions entre nanoparticules de maghémite citratées et le PAM ont été suggérées dans des ferrogels à base de PAM [58,178,318], et ont été mis en évidence plus généralement sur des surfaces d'oxydes de fer aux propriétés voisines (hématite [175-177]), ou sur la silice [319].

Énergétiquement moins favorables que les liaisons « PTEA – NPM » d'origine électrostatique, ces liaisons nécessitent un temps plus long à s'établir et ne sont pas prioritaires dans les mélanges effectués à $X \leq X_p$. En revanche, lorsque les échantillons sont préparés à $X \gg X_p$, les charges disponibles sur le TEA pour permettre la complexation du copolymère avec les NPM est très insuffisante, et la complexation électrostatique n'est pas favorisée. Compte tenu de l'importante asymétrie des blocs en faveur du PAM (pour le copolymère A , $L_{\text{PTEA}} \approx 2$ nm,

$L_{\text{PAM}} \approx 200$ nm, voir tableau 2.3), la complexation des NPM avec le copolymère est rendue possible par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes « PAM – NPM ».

Nous n'avons pas orienté plus avant notre étude de ce type de complexation, et il est difficile sur la seule base de la DXPA de valider cette explication. Les mesures de diffusion statique de la lumière (voir figure 5.9) montre qu'effectivement l'intensité diffusée est plus élevée pour $X \gg 1$ que le modèle de complexation stœchiométrique ne le prévoit, mais ne constitue pas une preuve solide. Cela a déjà été observé par AFM avec des homopolymères de PAM, et sont reproduit sur la figure 5.28 [178,318].

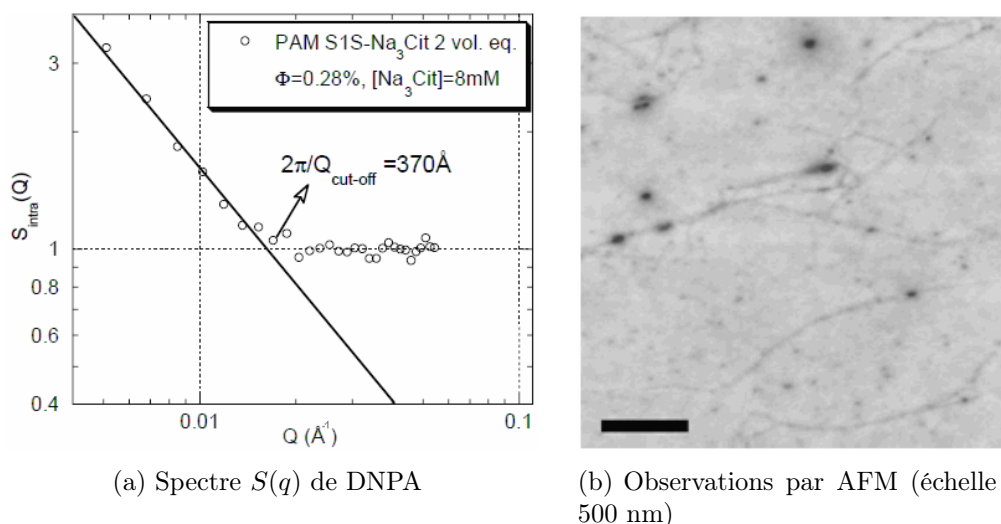


FIGURE 5.28 – Mise en évidence d'une adsorption du PAM et des nanoparticules de maghémite citratée à $I_{\text{ion}} = 8$ mM formant des chapelets à 1 dimension jusqu'à $1 \mu\text{m}$ de long. Le spectre $S(q) \sim q^{-1}$ confirme la structure en chapelet à une dimension. Notons la valeur $S(q) \approx 1$ au voisinage de $q = 4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ que nous constatons expérimentalement dans nos échantillons préparés à $X \geq 1$ (tiré de [178]).

6 Conclusion sur la synthèse rapide

Cette étude des agrégats hybrides « organiques – inorganiques » de copolymère et de NPM nous a montré que les copolymères di-blocs partiellement adsorbants pouvaient permettre, par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques, de se complexer avec les NPM pour former des objets de type « cœur – coquille » de taille finie. Ces objets ont été étudiés sous différents aspects (stabilité colloïdale, relaxations dynamiques, orientation sous champ, DXPA). Nous avons montré que ces objets hybrides se forment avec un rapport stœchiométrique proche de celui imposé par l'équilibre des charges, comme cela avait été montré sur des systèmes très voisins [89]. La taille et la structure interne des noyaux a été déterminée par DXPA tandis que les dimensions externes des agrégats, prenant en compte la couronne de polymère, a été estimé par relaxation de biréfringence.

Nous avons également mis en évidence des complexations secondaires avec le contre-ion (le citrate) et avec le PAM (complexation non-électrostatique) pouvant

compliquer le modèle de la simple complexation du PTEA cationique avec les NPM anioniques. La voie de complexation à partir d'un mélange hétérogène constitue le principal défaut de cette technique, car les propriétés finales des objets sont mal maîtrisées, et sont source d'une importante polydispersité. Pour palier à cet inconvénient majeur, nous avons procédé à une autre voie de complexation, basée sur une homogénéisation préalable des concentrations des réactifs avant le début de leur complexation. Cette méthode de préparation ainsi que les propriétés de ces agrégats hybrides sont présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre 6

Agrégats hybrides préparés par dialyse

Nous avons vu dans le chapitre précédent les échantillons obtenus au moyen d'une complexation rapide, laquelle présente l'inconvénient principal de passer localement par une multitude de conditions physico-chimiques différentes, ce qui explique en partie l'importante polydispersité des objets synthétisés. Dans ce chapitre nous étudions les objets obtenus par une autre voie de synthèse au cours de laquelle les conditions physico-chimiques sont homogénéisées lors de la complexation des espèces. Cette voie de synthèse a été initialement trouvée par Jérôme Fresnais et Jean-François Berret (MSC), avec qui ce travail a été mené. Dans un premier temps nous décrirons le protocole expérimental de cette synthèse, en l'absence puis en présence d'un champ magnétique, conduisant respectivement à la formation d'agrégats sphériques et de bâtonnets. Nous poursuivrons ensuite par une étude de la taille et de la morphologie de ces objets par observation directe en microscopie et également par DLS pour les plus petits d'entre eux. Nous terminerons ce chapitre par l'étude de la structure interne de ces objets par diffusion de rayonnement, en l'absence et en présence d'un champ magnétique. L'étude des propriétés magnétiques et magnéto-orientationnelles des bâtonnets, étudiée en aimantation, en microscopie optique et par relaxation forcée de biréfringence fera spécialement l'objet du chapitre 7.

1 Synthèse des agrégats hybrides par dilution ou dialyse

Comme on a pu le voir au chapitre 5, la cinétique de la réaction de complexation entre les nanoparticules magnétiques et les chaînes de copolymères est quasi-instantanée, aussi le mélange brutal des deux réactifs – la dispersion de nanoparticules et la solution de copolymère – n'est pas encore uniformisé lorsque la réaction de complexation se produit. Il en résulte un contrôle limité des conditions physico-chimiques du milieu, et l'hétérogénéité du mélange participe à la polydispersité des agrégats synthétisés.

Pour améliorer les conditions de mélange des réactifs, la méthode employée consiste à écranter les charges structurales portées par les espèces chargées en augmentant fortement la force ionique du milieu, typiquement jusqu'à 1 M de sel. Les na-

noparticules chargées négativement et les copolymères chargés positivement peuvent alors être mélangés sans interagir. Précisons que cette étape nécessite que les NPM soient stables à haute force ionique, ce qui implique un traitement de surface plus efficace dans ces conditions que la citratation des NPM, réalisée ici avec du PAA_{2k}. La réaction est finalement pilotée par l'abaissement de la force ionique I_{ion} du milieu jusqu'à entraîner la complexation des espèces. Cet abaissement progressif de la force ionique (avec typiquement $dI_{\text{ion}}/dt \sim -10^{-3}$ M/s) peut être obtenu par dilution¹ ou par dialyse (cf. fig. 6.1). La seconde méthode permet un abaissement progressif de la force ionique, facilement reproductible, tout en présentant l'avantage d'obtenir des échantillons encore suffisamment concentrés, ce qui facilite leur étude. C'est la méthode que l'on a principalement appliquée dans la suite de ce travail.

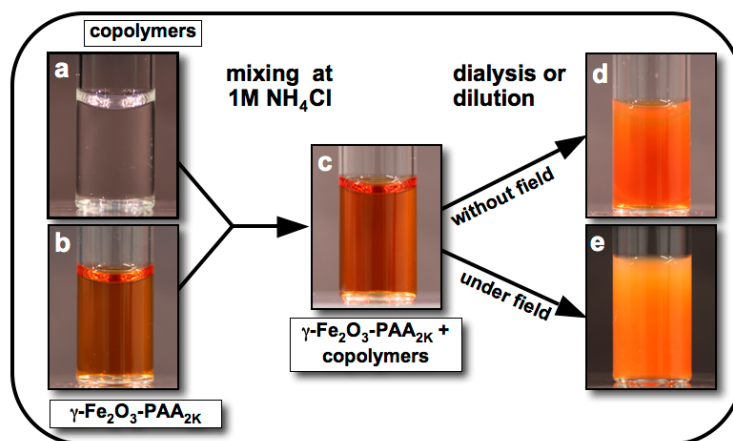


FIGURE 6.1 – Schéma du protocole expérimental de la synthèse contrôlée (tiré de [311]). (a) solution de copolymère diblocs $P(\text{TEA})_n-b-P(\text{AM})_m$ à $c = 0,2\%$ wt. dans 1 M de NH_4Cl ; (b) particules de maghémite stabilisées par du PAA_{2k} ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@PAA_{2k}$) à la même concentration qu'en (a); (c) dispersion « dormante » obtenue par le simple mélange des solutions (a) et (b) avec un rapport des volumes. Le rapport de (a) et (b) est piloté par le rapport préféré X_p étudié au chapitre 5. (d) dispersion d'agrégats magnétiques hybrides sphériques obtenus par dialyse ou dilution de (c); (e) dispersion de bâtonnets magnétiques hybrides obtenue par dialyse ou dilution de (c) en présence d'un champ magnétique constant.

1.1 Préparation des réactifs

Comme nous l'annonçons plus haut, ce scénario en trois étapes (écranage-mélange-dessalage) suppose que les nanoparticules utilisées restent stabilisées à l'état de sol dans la préparation, même à une force ionique I_{ion} de 1 M. Or, la stabilité des nanoparticules dans les ferrofluides ioniques est généralement limitée à haute force ionique, comme c'est le cas pour les ferrofluides citratés, car la longueur de Debye-Hückel devient très faible ($\kappa^{-1} \approx 3$ Å).

1. À partir d'un volume initial de préparation $V_0 = 2$ mL, on ajoute un volume d'eau déionisée $V_{\text{eau}} \sim 10$ mL à raison de $dV/dt \sim 0,1$ mL/min. La vitesse $dI_{\text{ion}}/dt \sim -10^{-3}$ M/s est maximale à $t = 0$ où elle vaut $\sim 1,6 \cdot 10^{-3}$ M/s.

Pour parvenir à maintenir une bonne stabilité colloïdale des NPM à $I_{\text{ion}} = 1$ M, les nanoparticules ont été recouvertes de petits polymères d'acide polyacrylique (PAA)² d'une trentaine de monomères ($M_{\text{PAA}} = 2$ kDa). Cette stabilisation électrostatique particulièrement efficace est assurée à la fois par la charge électrique qu'ils portent et par la répulsion stérique de la couronne de polymère en brosse. Elle fût déjà mise en évidence sur des nanoparticules d'oxyde de cérium et de titane [186, 187]. En outre, les NPM sont également bien stabilisées à $I_{\text{ion}} \sim 0$ M, sans qu'il y ait un équilibre d'adsorption avec du PAA en solution. En procédant à un lavage après l'ajout de PAA, les seules espèces anioniques dans le milieu réactionnel sont alors les chaînes de PAA solidement adsorbées sur les NPM. On évite ainsi le problème constaté avec les ferrofluide citratés, où le citrate libre lors de la synthèse complexait avec les copolymères.

1.2 Préparation des échantillons en champ nul

Une solution de $\text{P}(\text{TEA})_n\text{-}b\text{-}\text{P}(\text{AM})_m$ et une dispersion de nanoparticules magnétiques stabilisées avec du PAA_{2k} sont préparés à la même concentration massique c_0 en présence de 1 M de NH_4Cl . Un volume de solution de copolymère V_{copo} et un volume de ferrofluide V_{NP} sont ensuite mélangés et l'on obtient une solution limpide où les nanoparticules et les polymères ne sont pas associés, ce que confirment les mesures de DLS illustrées plus loin sur la figure 6.2 : $D_H^{\text{copo}} = 11$ nm, $D_H^{\text{NP}} = 19$ nm, $D_H^{\text{copo+NP}} = 21$ nm. Le rapport X utilisé des volumes V_{copo} et V_{NP} (introduit au chapitre précédent cf. p. 164) est déterminé par stœchiométrie des charges portées par les différentes espèces.

La dialyse est réalisée à l'aide de cassettes de dialyse *Slide-A-lyzer* (*Thermo Scientific*) de 3 mL de capacité et une porosité admettant un seuil de coupure à 10 kDa. La dialyse est effectuée en plongeant la cassette de dialyse dans un bain d'eau déionisée. Une pompe péristaltique est éventuellement utilisée pour brasser le liquide du bain de dialyse afin d'améliorer l'homogénéité de celle-ci lors de la synthèse.

La vitesse de dialyse est suivie par la mesure de la conductivité du bain de dialyse, augmentant au fur et à mesure que le sel s'échappe de la cassette. On évalue la vitesse de dessalage lors de la dialyse à $dI_{\text{ion}}/dt \approx 10^{-3}$ M/s. La dilution est maintenue jusqu'à ce que le bain de dialyse s'équilibre avec celle de l'échantillon, à une force ionique I_{ion} de l'ordre de 10^{-1} M, soit typiquement entre une demi-heure et une heure.

Une étude fine de l'influence de la vitesse d'abaissement dI_{ion}/dt sur la taille et la morphologie d'agrégats à base de nanoparticules de céria (CeO_2) et de PTEA-PAM a été réalisée parallèlement à ce travail dans [220].

1.3 Préparation des échantillons sous champ magnétique

La synthèse contrôlée est effectuée de la même façon que pour la synthèse sans champ, à cela près que la cassette de dialyse est placée sous un champ magnétique H_{syn} constant et uniforme pendant toute la durée de la dialyse. En pratique, nous

2. ou sous forme de polyélectrolytes en ions polyacrylate

avons tantôt utilisé des aimants permanents de type NdFeB, tantôt un montage d'électro-aimants montés sur des pièces polaires, celui-là même utilisé pour appliquer un champ magnétique lors de nos mesures de biréfringence statique.

Pour la préparation de nos échantillons, nous avons exploré des champs de $H_{\text{syn}} \approx 5 \text{ kA/m}$ à 500 kA/m ($H_{\text{syn}} \approx 60 \text{ Oe}$ à $6\,000 \text{ Oe}$; pour les unités C.G.S., voir l'annexe 2 p. 258).

Les bâtonnets magnétiques directement issus de la synthèse forment une suspension turbide et stable, de faible force ionique ($I_{\text{ion}} \leq 10 \text{ mM}$). Pour tester l'adaptation de ces bâtonnets à des conditions physico-chimiques différentes de leur état suivant leur synthèse, nous nous sommes également intéressé à des bâtonnets exposés à une force ionique remontée à $I_{\text{ion}} \sim 1 \text{ M}$.

Comme nous le verrons dans la partie suivante, les objets préparés par dialyse en champ nul et en dialyse sous champ ne présentent pas les mêmes tailles, ni les mêmes morphologies, et ne sont donc pas nécessairement étudiés à l'aide des mêmes outils. Nous les présentons donc séparément.

2 Morphologie des agrégats préparés en champ nul

Les dispersions d'agrégats préparés en champ nul sont d'abord analysées en DLS pour fournir une taille incluant la couronne de polymère, puis les objets sont directement observés par microscopie électronique en transmission.

2.1 Observation en DLS

La diffusion dynamique de la lumière permet de suivre l'apparition des agrégats en solution à différents stades de la synthèse des agrégats, alors que la dialyse n'est pas encore terminée. Sur la figure 6.2, nous avons représenté les tailles hydrodynamiques d_H détectées par DLS dans une dispersion de NPM stabilisées par le PAA (cercles évidés) ainsi que celles mesurées dans la dispersion dormante « $\text{NPM}_{\text{PAA}} + \text{copolymère}$ » initialement salée à 1 M (cercles pleins).

Sur cette figure, on remarque tout d'abord que les NPM couvertes de PAA ne sont pas déstabilisées à haute force ionique car la taille hydrodynamique d_H mesurée reste constante et égale à environ 20 nm . C'est cela-même qui autorise leur mélange à l'état dispersé avec la solution de copolymère. Lorsque l'on considère la dispersion mixte résultant du mélange de NPM et de copolymère (cercle plein à 1 M), on voit que les espèces ne complexent pas tant que la force ionique I_{ion} reste élevée. En revanche, lorsque l'on abaisse la force ionique I_{ion} par dilution ou par dialyse, et que l'on interrompt cette diminution de I_{ion} à différents stades pour observer la taille des espèces en suspension (cercles pleins à $I_{\text{ion}} < 1 \text{ M}$), on remarque qu'en dessous de $I_{\text{ion}} = 0,39 \pm 0,02 \text{ M}$, on forme des complexes beaucoup plus gros, de taille hydrodynamiques d_H de l'ordre de 200 à 300 nm .

Ces estimations de taille moyenne prennent en compte l'existence d'une éventuelle couronne de polymère dans ces agrégats hybrides. Nous procédons à des observations en MET pour accéder à la morphologie de ces gros agrégats.

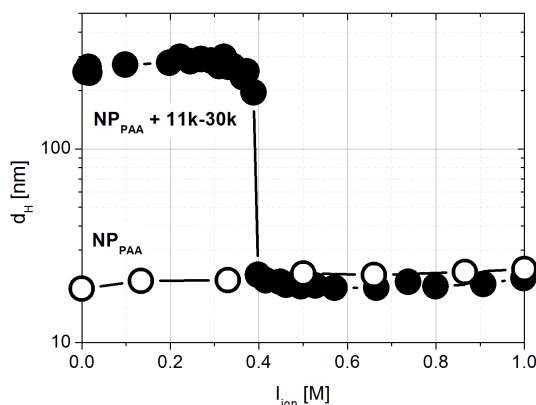


FIGURE 6.2 – Diamètres hydrodynamiques d_H mesurés par DLS (Z-average) dans une solution contenant les NPM_{PAA} et le copolymère $\text{PTEA}_{11\text{k}}-b\text{-PAM}_{30\text{k}}$, à mesure que la force ionique I_{ion} est abaissée. On remarque que d_H augmente brusquement pour $I_{\text{ion}} \leq 0,39 \pm 0,02$ M. Cette série a été obtenue par dilution, mais un résultat équivalent est obtenu par dialyse.

2.2 Observation en MET

Les observations en microscopie électronique en transmission pratiquées sur les objets préparés par dialyse en champ nul permettent de mettre en évidence des objets plutôt denses et sphériques visibles sur la figure 6.3.

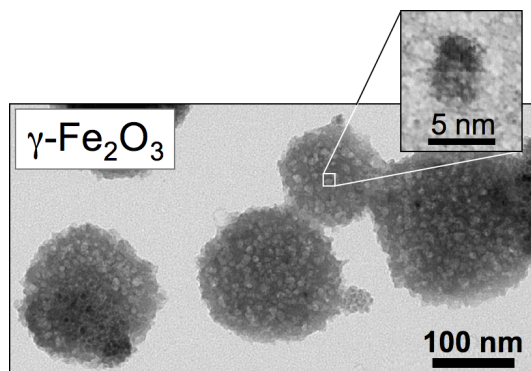


FIGURE 6.3 – Observation en MET d'agrégats hybrides sphériques ($\text{NP} + \text{PTEA-PAM}_{11\text{k}-30\text{k}}$) (publié dans [311] en *supporting information*).

Sur cette figure de MET, seule les NPM sont visibles, et les tailles observées des agrégats sont de l'ordre de 150 à 200 nm. La forme assez dense et régulière des agrégats laisse supposer une cinétique de formation de ces objets à partir de connexions de type « particule-particule » et « particule-cluster » en n'autorisant pas les liaisons « cluster-cluster ». Dans ce formalisme décrit au chapitre 1 p. 14, les « particules » peuvent être formés d'assemblages très petits de nanoparticules et de copolymères tandis que les « clusters » seraient des assemblages hybrides dépassant une certaine taille.

3 Morphologie des objets préparés sous champ

La morphologie des bâtonnets que l'on fabrique sous champ a été observée par microscopie optique et électronique (MET).

3.1 Observation en microscopie optique

L'observation sous microscopie optique permet de mettre en évidence des bâtonnets rigides d'une dizaine de microns de long, orientables en appliquant un champ magnétique, comme le montre la figure 6.4 lorsqu'on approche un aimant au voisinage de l'échantillon. Le couplage magnéto-orientationnel de ces bâtonnets sera étudié en détail au chapitre 7 par des mesures statiques et dynamiques en présence d'un champ magnétique tournant ou basculant, pour permettre notamment d'accéder aux propriétés magnétiques intrinsèques de ces bâtonnets.

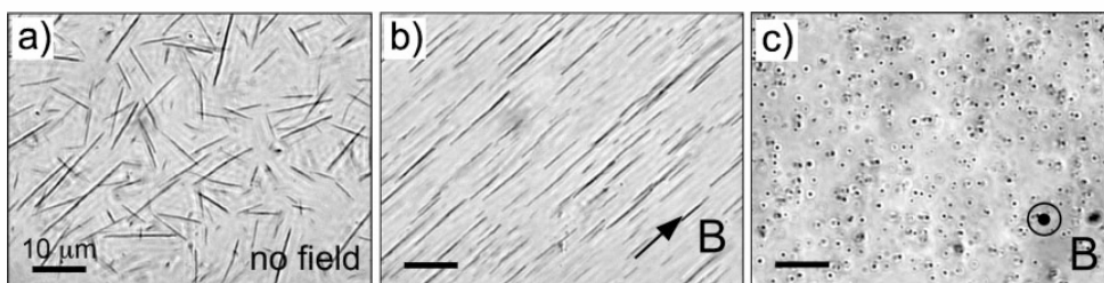
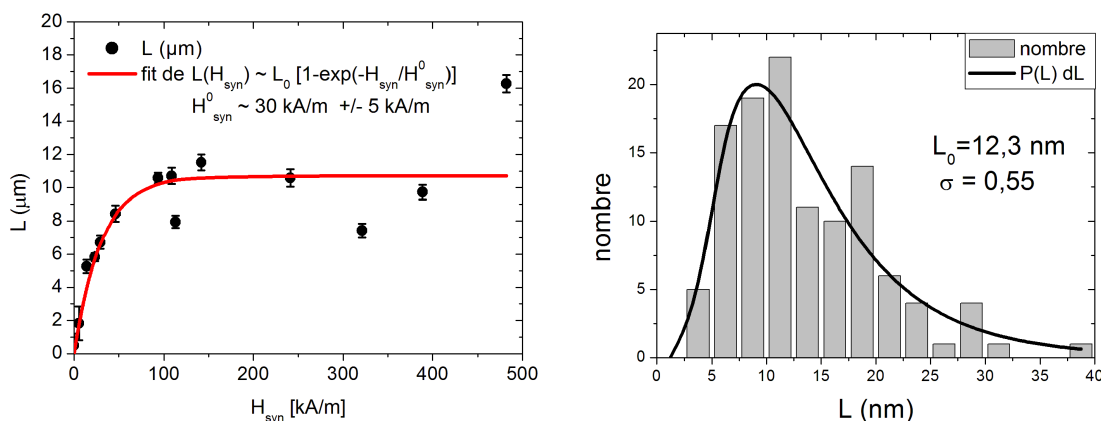


FIGURE 6.4 – Bâtonnets magnétiques observés en microscopie optique (a) désorientés en l'absence de champ magnétique et (b) et (c) orientés en présence d'un champ magnétique H d'une dizaine de kA/m, soit une centaine d'œersteds.



(a) Évolution de la longueur médiane $\exp\langle \ln L \rangle$ des bâtonnets en fonction du champ H_{syn} appliqué lors de la synthèse.

(b) Distribution de la longueur de bâtonnets de type lognormale, évaluée à partir d'un comptage sur 115 bâtonnets ($H_{\text{syn}} = 80$ kA/m).

FIGURE 6.5 – Étude de la longueur des bâtonnets (a) en fonction du champ de synthèse H_{syn} et (b) au sein d'une dispersion (éch. D63_{PAA}+PTEA_{11k-b}-PAM_{30k}).

La polydispersité de la longueur des bâtonnets a été évaluée sur un ensemble d'images de microscopie optique. On montre qu'elle est de type lognormale comme l'illustre la figure 6.5(b).

La longueur médiane L_0 des bâtonnets, définie comme $\ln L_0 = \langle \ln L \rangle$, a été mesurée sur différentes dispersions de bâtonnets, en fonction du champ magnétique \vec{H}_{syn} appliqué lors de leur synthèse. Cette longueur L_0 augmente avec le champ H_{syn} puis semble suivre une loi de saturation décrite sur la figure 6.5(a). En raison de la polydispersité, on trouve des bâtonnets de longueur pouvant atteindre $60 \mu\text{m}$.

3.2 Observation en microscopie électronique

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de voir le détail de la surface des bâtonnets. On constate une structure dense en nanoparticules, formées d'un ou de plusieurs filaments en fagots et d'épaisseur individuelle variable allant de 150 à 200 nm (cf. fig. 6.6(a)).

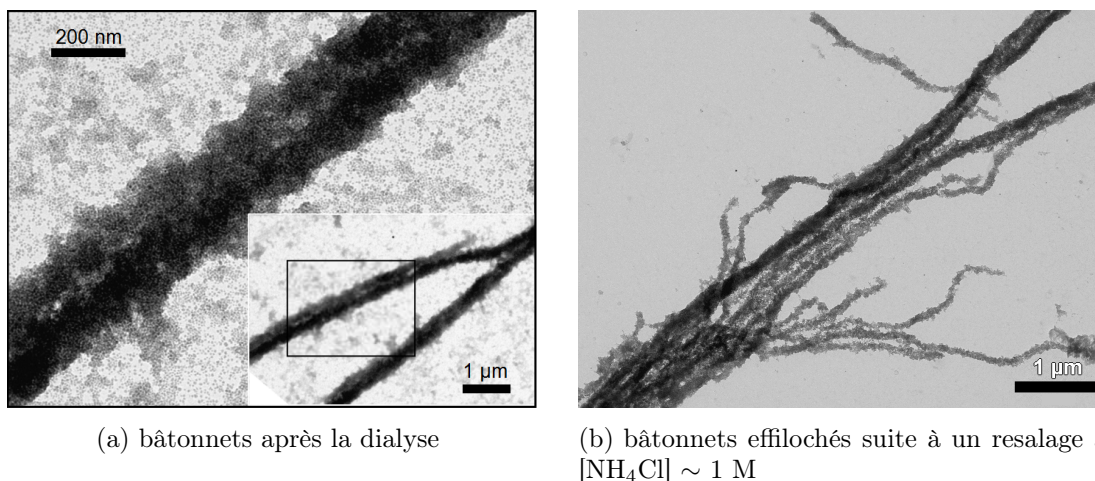


FIGURE 6.6 – Détail de la structure de bâtonnets magnétiques observés en MET (a) après la synthèse par dialyse ($D_{\text{rod}} \approx 150 \text{ nm}$); (b) suite à une remontée de $[\text{NH}_4\text{Cl}] \sim 1 \text{ M}$ ($D_{\text{rod}} \approx 75 \text{ nm}$ pour les plus fins filaments).

On remarque que lorsque l'on remonte la force ionique I_{ion} de la dispersion à 1 M, les bâtonnets semblent s'effiloquer et s'assouplir, ce qu'on peut constater sur l'image de MET de la figure 6.6(b). Notons que cet effilochage des bâtonnets peut être accentué par l'augmentation de la force ionique I_{ion} lors du séchage de l'échantillon pour son observation en MET.

Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentées sur la figure 6.7. On y distingue nettement des fagots de bâtonnets formés probablement sous l'effet du séchage (fig. 6.7(a)) ainsi que des bâtonnets qui se sont rompus sous des contraintes de flexion trop fortes 6.7(b).

Ces images permettent de mettre en évidence la forme des bâtonnets en relief avec une résolution comparable à la MET. Notons que cette technique nécessite un dépôt préalable d'or de quelques nanomètres sur la surface de l'échantillon à observer, et le détail de la surface des bâtonnets aux plus forts grossissements est donc masqué

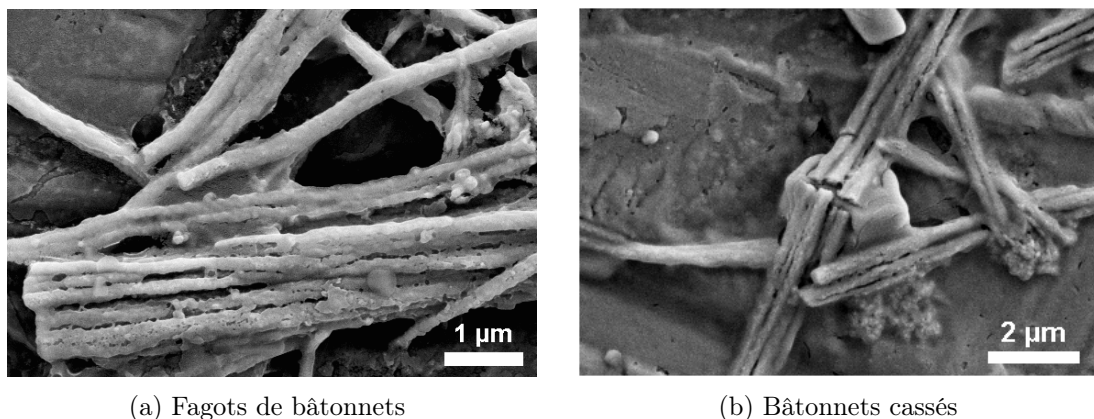


FIGURE 6.7 – Détail de la structure de bâtonnets magnétiques observés en microscopie électronique à balayage (MEB). La formation de fagots de bâtonnets est favorisée par le séchage (a), et peut occasionner des contraintes pouvant casser les bâtonnets (b).

par la présence de cette couche métallique. En revanche, cette couche d'or contribue à rendre visible non seulement le cœur des bâtonnets constitué de nanoparticules magnétiques, mais aussi une éventuelle couche de polymère, d'ordinaire invisible car peu opaque aux électrons du faisceau (80 keV typiquement). Le diamètre apparent de ces bâtonnets est effectivement légèrement plus gros, allant de 160 nm pour les plus fins à 250 nm pour les plus épais. Cet écart ne permet cependant pas d'en déduire l'épaisseur de la couche de polymère en raison de son probable effondrement en l'absence de bon solvant.

4 Structure interne des bâtonnets magnétiques

La structure interne des agrégats fabriqués en champ nul et sous un champ magnétique statique est étudiée à l'aide de la diffusion de rayons X aux petits angles. Les résultats de cette étude sont présentés sous la forme d'un article, axé sur la comparaison entre les spectres des bâtonnets et ceux des agrégats sphériques préparés en champ nul. Il présente notamment une analyse des spectres isotropes $I(q)$ mesurés en champ nul et des spectres anisotropes $I(q, \psi)$ mesurés en fonction d'un champ magnétique statique appliqué \vec{H}_{probe} . La texturation de la structure locale des bâtonnets est alors sondée grâce à des mesures sous champs magnétiques modérés ($H \leq 8$ kA/m) et forts (20 kA/m $\leq H \leq 240$ kA/m).

Local structure of organic/inorganic micro-rods

B. FRKA-PETESIC¹, J. FRESNAIS¹, V. DUPUIS¹, E. DUBOIS¹, O. SANDRE¹, J.-F. BERRET² AND R. PERZYNSKI¹

¹ Lab. PECSA, UPMC - CNRS - ESPCI, UMR 7195, case 63, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

² Lab. MSC, UMR 7057 CNRS Univ. Paris Diderot, 10, rue Alice Domon et Léonie Duquet, 752052 Paris, France

PACS 83.85.Hf – X-ray and neutron scattering

Abstract. - Hybrid paramagnetic microrods based on maghemite nanoparticles and PTEA/PAM copolymers are synthesized under magnetic field. Their local structure is here probed by Small Angle X-ray Scattering (SAXS) and Transmission Electron Microscopy (TEM). It is compared to that of hybrid spheres synthesized without field in the same physico-chemical conditions. The anisotropy of the under-field SAXS patterns at intermediate scattering vectors is discussed in terms of field-dependent internal anisotropy of the microrods. [Article to be submitted](#)

Introduction. – Numerous new types of remotely driven micro-machines and field-controllable micro-devices can be imagined by using magnetic micro-clusters based on hybrid organic/inorganic associations. A versatile route to produce such supracolloidal assemblies of controlled shape and size has recently been proposed in [1] by co-assembling magnetic nanoparticles and di-block copolymeric chains. One block bears charges of opposite sign with respect to that of the nanoparticles and glues these ones together to form a magnetic core with a shape either spherical or rod-like. The second block, neutral, swells in the aqueous solvent preventing the agglomeration of the synthesized micro- or submicro-clusters. These objects have promising applications in terms of actuators in microfluidic, rheological probes, MRI contrast agents (if functionalized adequately). To precisely tune these micro-tools, an accurate knowledge of the spatial organization of the nanoparticles inside the objects and its evolution with the synthesis conditions and the physico-chemical properties of the environment is a fundamental issue. The present work is devoted to a study by Small Angle X-ray Scattering (SAXS) and Transmission Electron Microscopy (TEM) of the microstructure of such organic/inorganic micro-rods in several experimental situations. We compare different synthesis conditions, which are leading either to spherical objects or to elongated rods, synthesized either in zero magnetic field or under applied field. The response of magnetic rod-like clusters to an applied field is also investigated here by SAXS allowing a probing of the anisotropic texture of the rods.

Synthesis. – The two basic components entering in the composition of the magnetic micro-clusters studied here are PAA_{2k}-coated iron oxide nanoparticles and a cationic-neutral diblock copolymer poly(trimethylammonium ethylacrylate methylsulfate) - b - poly(acrylamide). The counterion associated with the quaternary ammonium group is here methyl sulfate.

The diblock copolymer is synthesized by MADIX[®] controlled radical polymerization which is a Rhodia patented process [2, 3]. Its molecular weight corresponds to 41 monomers of charged blocks ($M_W = 11 \text{ kg.mol}^{-1}$) and 420 monomers of neutral chains ($M_W = 30 \text{ kg.mol}^{-1}$). It is abbreviated as PTEA_{11k}-b-PAM_{30k} and has been characterized in [4]. Light scattering performed in dilute aqueous solutions at neutral pH , where the chains are dispersed in the state of unimers, revealed a molecular weight $M_W = 35 \pm 2 \text{ kg.mol}^{-1}$ and an hydrodynamic diameter $d_H = 11 \pm 1 \text{ nm}$ with a polydispersity index 1.6, determined by size exclusion chromatography.

The magnetic nanoparticles are synthesized by polycondensation of metallic salts in alkaline aqueous media, resulting in the formation of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles, further oxidized into maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [5]. The nanoparticles are then dispersed in alkaline medium and sorted according to their size [6]. To coat the cationic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with poly(acrylic acid) (PAA), the dispersion is precipitated in acidic conditions by the oppositely charged polyelectrolytes PAA (molecular weight 2 kg.mol^{-1} - Sigma Aldrich) [7]. The pH of the solution is then increased by addition of sodium hydrox-

Samples	H_{Synth} (kA/m)	$[NH_4Cl]_{Obs}$	c (wt%)
A	240	$\lesssim 0.01$ M	0.05
B (*)	240	$\lesssim 0.01$ M	0.5
C	240	0.9 M	0.5
D	0	$\lesssim 0.01$ M	0.5

Table 1: Physico-chemical characteristics of the cluster samples; In the synthesis conditions $[NH_4Cl] = 0.93$ M. In samples A, B and C, the clusters are rod-like while they are spherical in sample D. (*) Sample B is here also probed under magnetic field.

ide. The precipitate redisperses spontaneously, yielding a clear solution that contains polymer-nanoparticle hybrids, mainly the PAA_{2k}-coated nanoparticles. These nanoparticles are magnetic monodomains with a median diameter $d_0 = 7$ nm, a polydispersity $\sigma = 0.2$, a magnetization $m_S = 2.6$ kA/m and a mean magnetic dipolar interaction parameter $\bar{\gamma}/\Phi = 9$ (defined as in [8]) all determined by magnetization measurements at room temperature on a dilute dispersion [9]. In order to prepare the microclusters, two aqueous solutions of PTEA_{11k}-*b*-PAM_{30k} copolymer and of PAA_{2k}-coated iron oxide nanoparticles are prepared in 0.93 M ammonium chloride (NH₄Cl) at a weight concentration c , c ranging here between 0.05% and 0.5%. These colloidal dispersions are stable at this ionic strength, the electrostatic interaction being screened with a Debye length of the order of 0.3 nm. The two solutions can be added to each other without destroying their colloidal stability, the polymers and the nanoparticles, furtive to each other, being dispersed independently. The relative amount of each component is monitored by the ratio of the electrostatic charges of the nanoparticles and of the polymer, which are here always close to the charge stoichiometry. The mixed dispersions are then dialysed in order to remove the salt slowly, thus monitoring gradually the electrostatic interaction between the negative charges of the nanoparticles and the positive charges of the copolymers. This dialysis performed in zero field leads to spherical clusters. Performed under an applied magnetic field of the order of 240 kA/m, it leads to elongated needles of a few 10 μ m, as illustrated by the TEM pictures of Figure 1, sometimes connected together in bundles (Figure 1d). The characteristics of the four samples probed here by SAXS are collected in Table 1. Note that all the samples, except sample C, are studied in the dialysis conditions. The ionic strength of sample C, which was initially identical to that of the other samples, has been futher modified to reach $[NH_4Cl] = 0.9$ M.

Experiment. – Electron beam Microscopy is performed with a Jeol-100 CX transmission electron microscope at the SIARE facility of University Pierre et Marie Curie (Paris VI). These measurements on individual objects are here complemented by scattering experiments performing an ensemble average over the aqueous dispersion. The SAXS experiment is performed on the ID02 beamline of European Synchrotron Radiation

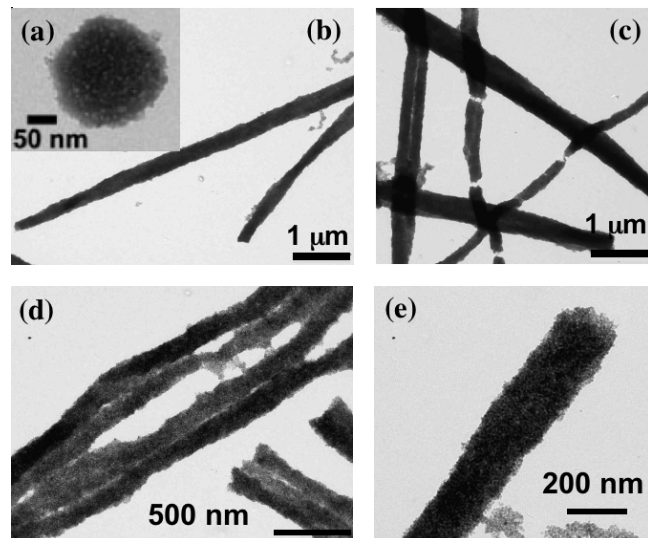


Fig. 1: TEM observations of samples similar to those of Table 1 at $c=0.2$ wt. (a) Spherical hybrid sphere synthesized in zero field similar to sample D; (b) to (e) Microrods synthesized under field similar to samples A and B at various magnifications.

Facility Grenoble - France using an energy of 12 keV far above the absorption edge of iron, a beam size of $200 \times 400 \mu\text{m}^2$ and three distances between sample and detector. It gives access to scattering vectors in the range $8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$, the scattered intensity being detected on a FReLON CCD. The liquid sample is placed in a cell of thickness 1.8 mm with mica windows, and the counting times are less than 1 s. A uniform magnetic field \vec{H} , normal to the horizontal X-ray beam and in the plane of the cell, can be applied to the sample with an intensity ranging here from 0 to 240 kA/m.

We measure the signal scattered by several kinds of dispersions :

- by dispersions of microclusters, in particular these of table 1,
- by a dilute solution of PTEA_{11k}-*b*-PAM_{30k} at neutral pH ,
- by a dispersion of nanoparticles without copolymer, referred to hereafter by the index FF, at low volume fraction (0.15 *vol%*) and negligible interparticle interaction.

In zero magnetic field, the scattered patterns are isotropic, the scattered intensity is regrouped along annuli at constant q . After subtraction of the contribution due to the solvent and the empty cell, the intensity scattered by the dispersions of microclusters is, as it can be expected, predominantly given by the iron ferrite nanoparticles. In zero magnetic field, the scattered intensity $I(q, \Phi)$ coming from the nanoparticles can be written as [8] :

$$I(q, \Phi) \sim \Phi \cdot F(q) \cdot S(q, \Phi) \quad (1)$$

where $F(q)$ and $S(q, \Phi)$ are respectively the form and the structure factor of the nanoparticles. The form factor $F(q)$, is determined thank to the scattering experiment

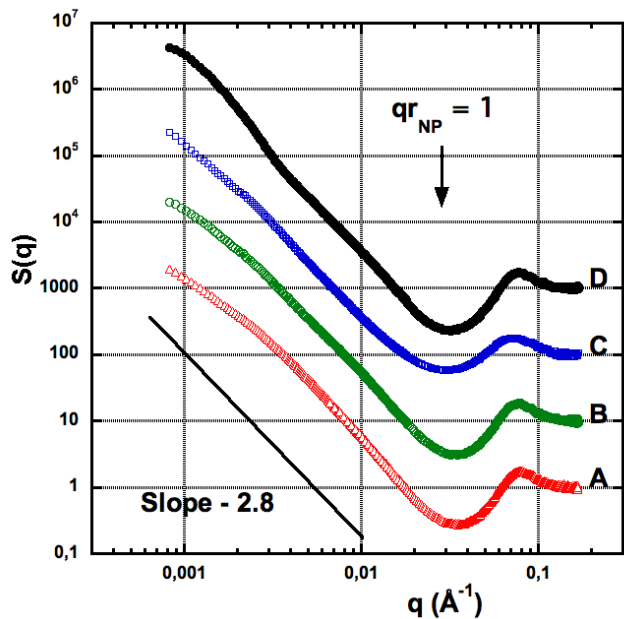


Fig. 2: Log-log representation of the structure factors $S(q)$ of the samples of Table 1. In samples A, B and C, the clusters are rod-like while they are spherical in sample D. For sake of clarity the experimental values of $S(q)$ of samples B, C and D are shifted by powers of 10.

performed with the dispersion of nanoparticles without copolymer (FF) at low volume fraction (0.15 vol%), the analysis of which in its Guinier regime, leads to a radius of gyration 4.8 nm for the slightly polydispersed nanoparticles. In this dispersion the interparticle interaction is negligible and the structure factor is equal to 1. The structure factor of the nanoparticles in another dispersion of nanoparticles at a volume fraction Φ is then obtained using :

$$S(q, \Phi) = \frac{\Phi_{FF}}{\Phi} \cdot \frac{I(q, \Phi)}{I_{FF}(q, \Phi_{FF})}. \quad (2)$$

However in the present dispersions of clusters, the volume fraction Φ in the beam is ill defined, because the scattering objects are big and can be subjected to a sedimentation process, we neglect this latter during the (short) counting and all the adjustments are done by putting artificially $S(q, \Phi) = 1$ at large q 's, namely $q \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$.

Under magnetic field, the scattered pattern of the dispersion FF of nanoparticles without polymer remains isotropic while that of the dispersion of microclusters B is anisotropic. The scattered intensity is then either - analyzed as a function of q on sectors with a width of 10° centered along the field and perpendicular to it or - along annuli at constant q as a function of ψ the angle between the applied field \vec{H} and the scattering vector \vec{q} . Up to a field of the order of 7.2 kA/m, we can relate this anisotropy to an orientational response of the rod-like clusters to the applied magnetic field, comparable to the one dynamically observed in [1] by

Sample	Φ_{int}	$R_g(\text{nm})$	N	$R_{sph}(\text{nm})$	σ
D	0.30	157	$7.5 \cdot 10^3$	101	0.31

Table 2: Size characteristics of the spherical clusters as determined by SAXS.

optical microscopy. For larger fields, a magneto-optical probing of the dispersions performed as in [10] shows an under-field agglomeration of the clusters. Hereafter we thus separate our under-field analysis in two parts, on the one hand at $H \leq 7.2 \text{ kA/m}$ and on the second hand at larger fields. Let us first begin by the results obtained without field.

In zero applied field. –

Results. Figure 2 shows in the whole range of q 's, the structure factors $S(q)$ of the four samples of Table 1 in zero applied field. It is clear that in the studied samples the nanoparticles of radius r_{NP} (taken here after as equal to their median magnetic radius) are, as it was expected, dispersed as very big clusters; More than 10^3 nanoparticles as given by the low q values of $S(q)$. As shown in [11, 12], the structure factor of nanoparticles can be identified in such a situation with the form factor of the clusters they decorate as long as $qr_{NP} < 1$. For $qr_{NP} > 1$, the structure factor of the nanoparticles reveals their local organization inside the clusters. Moreover the clusters under scrutiny have here a well-defined hierarchical structure with a pronounced minimum of $S(q)$ at qr_{NP} of the order of 1, indeed this has to be associated with a cluster dimension much larger than r_{NP} [13]. We analyse below these two q -ranges for the four samples of Table 1.

For qr_{NP} larger than 1, the structure factors $S(q)$ all present a significative bump at a scattering vector q_{max} associated to the most probable interparticle distance of the nanoparticles $d_{mp} = 2\pi/q_{max}$ with a well defined maximum S_{max} . Figures 3 and 4 present enlargements of $S(q)$ in the large q domain.

- Figure 3 compares the local structure of clusters synthesized in similar physico-chemical conditions with and without a magnetic field applied during the synthesis, thus leading respectively to rod-like clusters (sample B) and to spherical ones (sample D). There are but weak differences in their local structure. The two spatial organizations are very close to each other with the same value of $S_{max} \sim 1.8$ and the same value of $q_{max} = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, which is associated to a most-probable distance $d_{mp} = 8.4 \text{ nm}$. Assuming the distribution of nanoparticles homogeneous inside the clusters and thus assimilating this most-probable distance to the mean interparticle distance inside the cluster, we evaluate the internal volume fraction of nanoparticles Φ_{int} to $\sim 30 \text{ vol\%}$, which is rather dense. For $q > 5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, this local structure strongly mimics that of the bulk repulsive ferro-glasses obtained in [14, 15] with similar nanoparticles in strong electrostatic repulsion, dispersed in water at comparable concentrations without

Samples	Φ_{int}	$R_g(\text{nm})$	$n(\text{nm}^{-1})$	$R_{rod}(\text{nm})$	σ
A	0.30	108	19.5	60	0.36
B	0.30	108	19.5	60	0.36
C	0.25	158	28	80	0.38

Table 3: Size characteristics of the rod-like clusters as determined by SAXS.

added polymer.

- Figure 4 compares the local structure of clusters of samples A, B and C (see Table 1) all synthesized under field. The only difference between samples A and B is an initial concentration c of copolymer and nanoparticles, which is shifted by a factor 10. The ionic strength of sample C, initially very low and identical to that of the two latter samples, is increased back, up to reach $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.87$ M, in order to check the evolution of the clusters under this large ionic strength. The local structures of samples A and B are almost indistinguishable, proving the nice reproducibility of the synthesis; This one has been tested here with several other samples. Sample C shows on the contrary the sensivity of the clusters to the ionic strength of the solution. The local structural organization of the nanoparticles appears softer. The correlation peak is sensibly smoothed with a decreasing of both S_{max} and q_{max} , which are respectively shifted to 1.73 and $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. In the homogeneous hypothesis, it would reduce the internal nanoparticle volume fraction Φ_{int} to $\sim 24\%$. The correlation hole is also less pronounced.

For qr_{NP} smaller than 1, the four structure factors $S(q)$ of Figure 2 present the same steep variation. In a q -range, typically between $3 \cdot 10^{-3}$ and $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, they all follow the same effective power law $S(q) \sim q^{-2.8 \pm 0.1}$, this exponent being also characteristic of rather dense clusters. And at the lowest experimental q 's, the structure factors slightly bend. This is visible as well for the spherical clusters as for the rod-like ones. A tentative determination of the radius of gyration R_g for the spherical clusters of sample D in a semi-logarithmic representation $\log S$ versus q^2 gives the following order of magnitude, using $F^{sph}(q) \sim \exp(-\frac{1}{3}(qR_g)^2)$: $R_g \sim 157 \pm 5$ nm as determined in the restricted available q -range $1.25 < qR_g < 1.7$ (see Figure 5). The extrapolation at $q = 0$ gives a number of aggregation $N \sim 7.5 \cdot 10^3$ for these spherical clusters. These characteristics are collected in Table 2.

For the rod-like clusters, TEM pictures show that their length L is of the order of $10 \mu\text{m}$, which is far too large to reach their Guinier regime with the present experiment. However in an intermediate q -regime typically ranging between $\frac{1}{L}$ and $\frac{1}{R_g^{rod}}$, where R_g^{rod} is the radial radius of gyration of the rod-like cluster, its form factor should scale in this disordered state as $F^{rod}(q) \sim \frac{1}{qL} \exp(-\frac{1}{4}(qR_g^{rod})^2)$. A plot of $\log(qS(q))$ as a function of q^2 (see Figure 6) in the experimental q -range $qR_g^{rod} < 1.7$ gives the following orders of magnitude for R_g^{rod} : 108 ± 5 nm for samples A and B, and 158 ± 5 nm for sample C. The extrapolation at

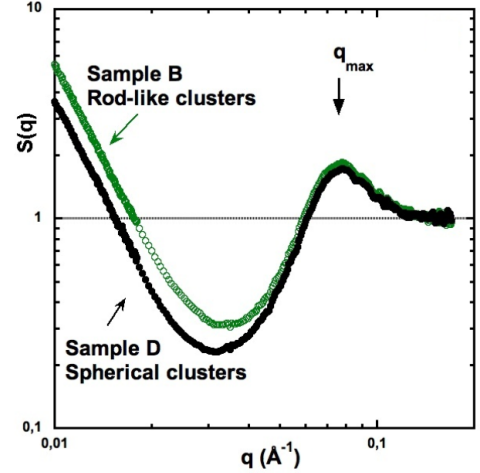


Fig. 3: Log-log representation of the factor of structure $S(q)$ zoomed in the peak area for samples B and D. The clusters are synthesized in comparable physico-chemical conditions sample D in zero field and sample B under a field of 240 kA/m leading respectively to spherical clusters and to rod-like ones

$q = 0$ in Figure 6 gives a lineic number density along the rod $n = N/L = 19.5$ nanoparticles per nanometer for samples A and B, and of 28 nanoparticles per nanometer for sample C (see Table 3). Here also we find no difference for the clusters of samples A and B, while these of sample C appears a bit different. The modification of ionic strength which has softened the local structure has also sensibly increased the apparent radial size of the rods together with the lineic density of nanoparticles.

Dimensions of the clusters and internal volume fraction of nanoparticles. The internal volume fraction Φ_{int} of nanoparticles in the clusters can be here evaluated, as seen previously, to 30% for samples A, B and D, and to 25% for sample C from the q_{max} -values associated to the peak of structure factor at high q 's, providing the hypothesis that the clusters are homogeneous and that the mean interparticle-distance equals the most-probable one.

The number of aggregation N of the spherical clusters of sample D and the corresponding lineic number density $n = N/L$ of the rod-like clusters of samples A, B and C, determined by the extrapolations at $q = 0$ of S in Figure 5 and qS in Figure 6, provides us with another expression for their internal volume fraction Φ_{int} . Indeed for spherical clusters of radius R_{sph} we can write [11] :

$$\Phi_{int} = N \frac{r_{NP}^3}{R_{sph}^3} = \frac{4\pi}{3} r_{NP}^3 \frac{q_{max}^3}{(2\pi)^3} \quad (3)$$

and in a similar way for rod-like clusters with a section of radius R_{rod} :

$$\Phi_{int} = n \frac{4r_{NP}^3}{3R_{rod}^2} = \frac{4\pi}{3} r_{NP}^3 \frac{q_{max}^3}{(2\pi)^3}. \quad (4)$$

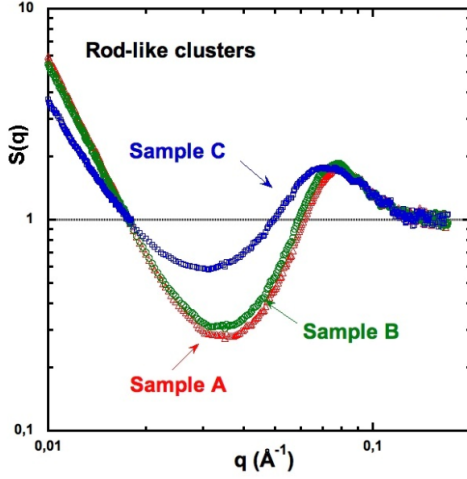


Fig. 4: Log-log representation of the factor of structure $S(q)$ zoomed in the peak area for samples A, B and C. The rod-like clusters are synthesized under a field of 240 kA/m - for the physico-chemical conditions see Table 1 and the text.

We thus obtain :

$$R_{sph} = \frac{2\pi}{q_{max}} \sqrt[3]{\frac{3N}{4\pi}} \quad (5)$$

and

$$R_{rod} = \sqrt{\frac{n}{\pi}} \frac{(2\pi)^{3/2}}{q_{max}^{3/2}}. \quad (6)$$

The values of R_{sph} and R_{rod} obtained for the different samples are collected in Tables 2 and 3.

Comparison to the TEM distributions at low $[NH_4Cl]$. For samples A, B and D, these values well compare with the distributions of figure 7 deduced from TEM pictures of samples in the dialysis salt conditions. They are rather close to the TEM most probable values. However as attested by figure 7, the clusters are polydisperse, which explains the difference between the radii R_{sph} and R_{rod} and the radii of gyration R_g previously determined in Figures 5 and 6, which are also collected in Tables 2 and 3. Assuming a log-normal distribution of radii with a polydispersity σ , the radius of gyration of the dense spheres R_g can be written in function of the median radius R_{sph} as $R_g = \sqrt{3/5} \cdot R_{sph} \cdot e^{7\sigma^2}$ [16], while for rods it writes $R_g^{rod} = \sqrt{1/2} \cdot R_{rod} \cdot e^{7\sigma^2}$. We deduce from these expressions a polydispersity $\sigma \sim 0.31 - 0.36$ whatever the sample (see Tables 2 and 3) which is a bit larger than the one deduced from TEM pictures.

Samples at large $[NH_4Cl]$. For sample C, the radius R_{rod} is found larger with a polydispersity index also larger and a weaker local nanoparticle concentration (see Table 3). This has to be connected with a softening of the local structure (as seen in Figure 4) when the salt concentration $[NH_4Cl]$ is increased back to 0.9 M after the dialysis process. TEM pictures of Figure 7 illustrates the evolution of the nanorods when $[NH_4Cl]$ is increased. It attests to the

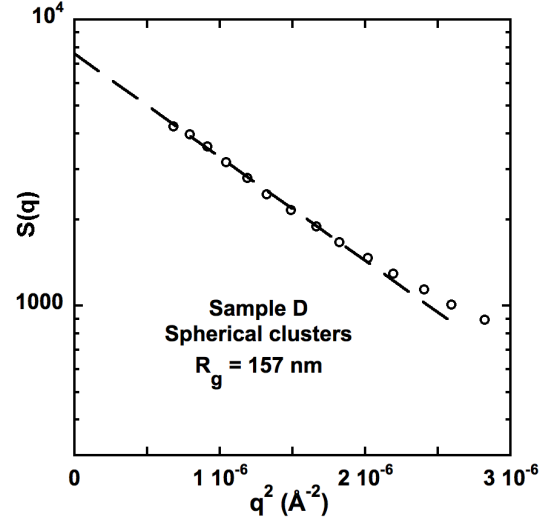


Fig. 5: Guinier regime of spherical clusters (sample D).

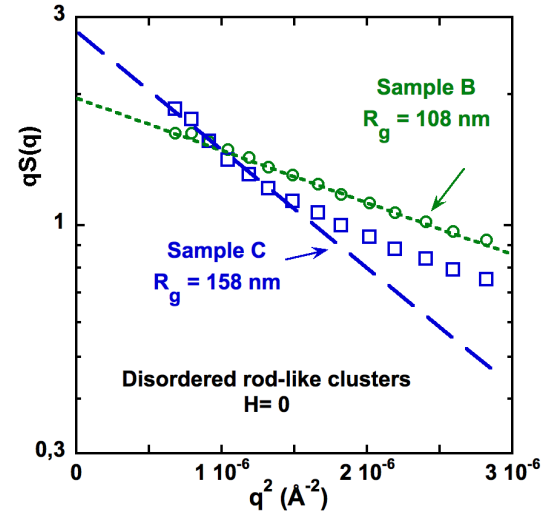


Fig. 6: Intermediate Guinier regime of disordered rod-like clusters.

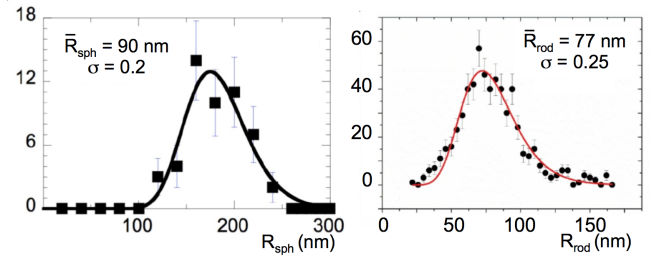


Fig. 7: Experimental distributions of R_{sph} (left) and R_{rod} (right) as obtained from the analysis of TEM pictures and fitted by a log-normal distribution.

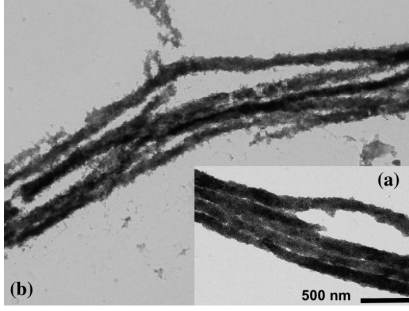


Fig. 8: Comparison between TEM pictures of - (a) a sample similar to sample C of Table 1 inside which the salt concentration $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ has been increased after the dialysis process and - (b) a sample similar to sample A of Table 1 inside which the salt concentration $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ is kept at the same value after the dialysis process. Pictures (a) and (b) have the same spatial scale.

progressive desintegration of the microrods, the observation of which is however more pronounced in TEM pictures than in SAXS measurements because in TEM the solvent is evaporated which presumably exemplifies the microrods desorganisation.

Let us now go back to sample B, nanorod sample kept at low $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ concentration, which is hereafter studied by SAXS under applied magnetic fields.

Under moderate fields ($H \leq 7.2$ kA/m). –

Experimental results. Under a magnetic field $H \leq 7.2$ kA/m, the intensity scattered by sample B becomes anisotropic due to the orientational response of the rod-like clusters to the applied field, comparable to the direct observations of [1] by optical microscopy. We probe here the q -range $8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Indeed, with the used nanoparticles, the glassy internal structure of the clusters is not expected to be anisotropic under a field at a more local scale [8]. The magneto-orientational response of sample B is presented in Figure 8 under 2.3 kA/m and 7.2 kA/m. The inset shows the anisotropic pattern under 7.2 kA/m, and the main figure compares $S(q)$ at $H = 0$ with the parallel $S_{\parallel}(q)$ and perpendicular $S_{\perp}(q)$ averages of the anisotropic structure factors over sectors of width 10° centered along the field and perpendicular to it. There are only small differences between the results obtained with the two different fields. The anisotropy axis of the scattered pattern lies along the direction perpendicular to the field \vec{H} , which demonstrates that the rod-like clusters align along \vec{H} . In the parallel direction on the contrary, $S_{\parallel}(q)$ bends to lower values than at $H = 0$ but is here unfortunately pretty masked by the beam-stop at low q 's. Another way to analyze the under-field anisotropy of the patterns is through S -profiles at constant q 's plotted as a function of the angle $\psi = (\vec{H}, \vec{q})$ between the applied field and the scattering vector. Such $S(\psi)$ profiles at $H = 7.2$ kA/m are presented in Figure 9, normalized by $S(H = 0)$ for $q = 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ and $6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

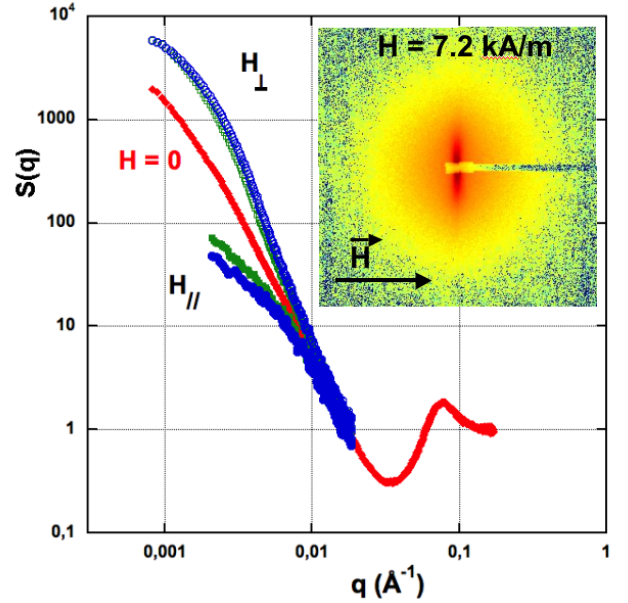


Fig. 9: Scattering of sample B under $H = 2.3$ and 7.2 kA/m - Main figure : Comparison between the isotropic structure factor $S(q)$ at $H = 0$ and the anisotropic under-field ones S_{\parallel} et S_{\perp} ; Inset : 2D scattered pattern at $H = 7.2$ kA/m in the q -range $8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$

Orientational order of rod-clusters. Under an applied field H , the orientational order in the assembly of paramagnetic rod-like clusters is governed by the following energy ratio :

$$\zeta_{rod} = \frac{\mu_0}{2} \cdot \frac{\Delta\chi V_{rod} H^2}{k_B T} \quad (7)$$

where μ_0 is the vacuum permittivity, $\Delta\chi$ the anisotropy of magnetic susceptibility of the rod-like clusters, V_{rod} their volume (the volume over which $\Delta\chi$ is averaged) and $k_B T$ the thermal energy. A dynamic experiment under optical microscope on similar rod-like clusters has provided us with the macroscopic determination of $\Delta\chi \sim 0.2$ [1]. Taking a distribution of rod-length L such as $5 \mu\text{m} \leq L \leq 20 \mu\text{m}$, compatible with TEM observations, we obtain here for the probed sample B : $10 \leq \zeta_{rod} \leq 40$ (resp. $100 \leq \zeta_{rod} \leq 400$) for an applied field $H_{\text{SAXS}} = 2.3$ kA/m (resp. 7.2 kA/m). The parameter ζ_{rod} is found much larger than 1, meaning that in the experiments performed here the rod-like clusters are perfectly aligned on a macroscopic scale, except may be the smallest ones of the distribution at $H = 2.3$ kA/m.

Internal anisotropy of rod-clusters. For an assembly of rod-clusters perfectly oriented, with an isotropic internal structure, the pattern anisotropy should disappear above a q -scale of the order of the microrod diameter. Figure 2 shows that in the q -range $4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, we are probing the internal organization of the microrods. The pattern anisotropy subsisting at this q -scale (see Figure 10) is then associated to an internal anisotropic struc-

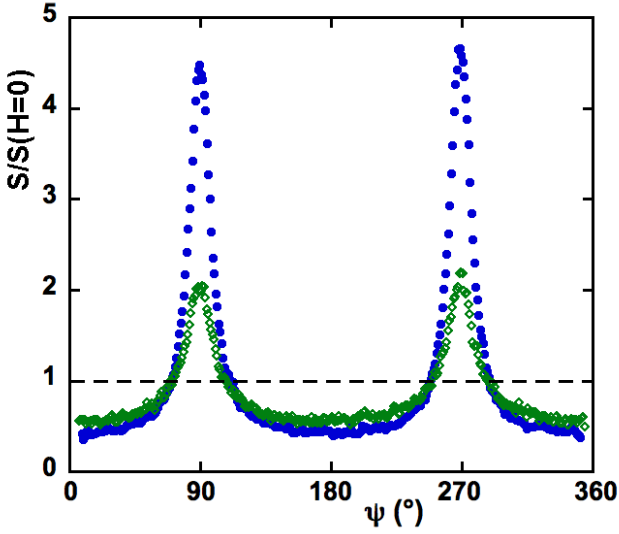


Fig. 10: Under-field profiles of the scattered patterns normalized at their value at $H = 0$ for $q = 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ (closed blue circles) and $6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ (open green diamonds) at $H = 7.2 \text{ kA/m}$.

ture frozen in the microrod during the chemical synthesis process occurring under the field $H_{\text{synth}} = 240 \text{ kA/m}$.

Up to larger fields ($H = 240 \text{ kA/m}$). –

Results. For fields larger than 7.2 kA/m , an agglomeration of the rod-like clusters occurs and because of sedimentation we probe (in the lower part of the sample cell) more concentrated textured samples. The low q 's observations are perturbed, however as long as we are probing the internal structure of the rod-clusters, this agglomeration does not influence our observations as a function of ψ . For $q \geq 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ we can follow the angular profile of the pattern as a function of the applied field (see Fig. 11). Its evolution is regular and reversible without hysteresis, whatever the go-and-return history of the applied field. The associated widths at half maximum (WHM) of $S(H, q, \psi)$ profiles are plotted as a function of q in Figure 12. They obviously decrease as the field increases, sign of a more and more pronounced internal anisotropy.

Texture and internal distribution of orientation. Let us consider the aligned microrods, examined at q -scales larger than $2\pi/D$, as a textured system constituted of a collection of smaller sub-units, as in [17], which are here elongated along the field and are thus all aligned on average along a director. A geometrical analysis allows to relate the intensity $I(\psi)$ scattered by such elongated sub-units to the orientational distribution function $f(\theta)$ of their axes where θ is the current angle between a sub-unit and the director. It writes [18,19] :

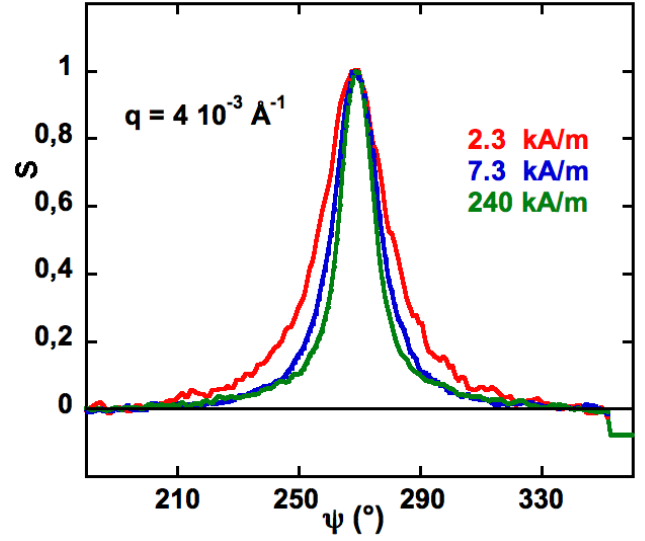


Fig. 11: Under-field profiles of the scattered patterns normalized between 0 and 1 at their minimum and maximum for different fields at $q = 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

$$I(\psi) = C(q) \int_{\psi}^{\pi/2} d\theta \sin \theta \frac{f(\theta)}{\cos^2 \psi (\sqrt{\tan^2 \theta - \tan^2 \psi})} \quad (8)$$

where $C(q)$ corresponds to the contributions of form and position of the sub-units. Classical technics allow to invert this expression to obtain the orientational order parameter S_2 of the collection [18–20]:

$$S_2 = \int d\Omega f(\theta) P_2(\cos \theta) \quad (9)$$

where $P_2(x) = \frac{3x^2-1}{2}$ is the second order Legendre polynomial. This inversion is easier while assuming an orientational distribution function with the Maier-Saupe form [21] $f(\theta) = \frac{1}{Z} e^{m \cos^2 \theta}$ with the orientational partition function $Z = 4\pi \int_0^1 e^{m x^2} dx$ and m a fit parameter, here positive, related to S_2 by [18,19]:

$$S_2 = \frac{3}{4m} \left(\frac{2e^m \sqrt{m}}{\sqrt{\pi} \cdot \text{erfi}(\sqrt{m})} - 1 \right) - \frac{1}{2}. \quad (10)$$

The intensity then writes :

$$I(\psi) = C(q) \cdot \frac{e^{m \cos^2 \psi}}{4\pi \cos \psi} \cdot \frac{\text{erfi}(\sqrt{m} \cos \psi)}{\text{erfi}(\sqrt{m})} \quad (11)$$

Figure 13 collects the adjustments of the ψ -profiles in terms of parameters m and S_2 as a function of H at $q = 4, 5$ and $6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. They both vary with H and do not saturate in our experimental range.

In the textured internal system of the orientated rods, the parameter m can be written in the following terms, analogous to those of parameter ζ_{rod} in Eq. 7 [22,23] :

$$m = \frac{\mu_0}{2} \cdot \frac{\delta \chi_{\text{micro}} H_{\text{synth}}^2}{k_B T} \quad (12)$$

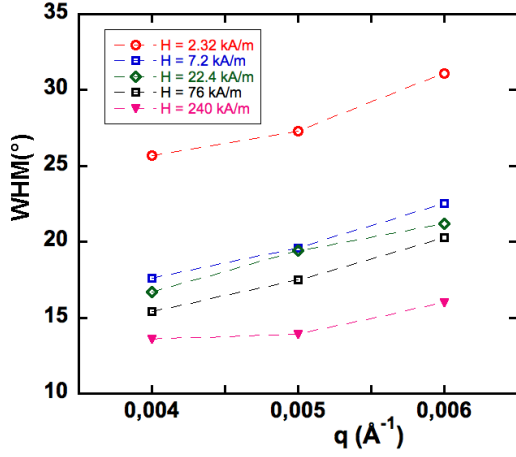


Fig. 12: Widths at half maximum (WHM) of $S(H, q, \psi)$ profiles as a function of q for various fields.

where $\delta\chi_{micro}$, homogeneous to a volume, is the microscopic susceptibility anisotropy. At $H = 7.2$ kA/m we find $\delta\chi_{micro}$ of the order of 1.5 to $3 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3$ (at 240 kA/m we find a value two times larger). This is much larger than (in absolute value) 10^{-26} m^3 the value found for goethite nanorods [22] or $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoplatelets [24], and 10^{-28} m^3 the value found for Gibbsite platelets [23]. It is however much smaller than the values 3 to $20 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3$ deduced from the macroscopic characterizations of the whole microrods by optical microscopy [1], which is natural as we are probing here the local anisotropy inside the whole structure.

As shown by Fig. 13, m reaches values as large as $45 - 50$ at $H = 240$ kA/m with $S_2 \sim 0.97$. This field evolution of the profiles demonstrates that in fact the internal structure is not completely frozen at the end of the synthesis and still depends on the amplitude of the applied field, through a variation of $\delta\chi_{micro}(H)$. Indeed this field dependence is rather weak as shown in the inset of Fig. 13, much weaker than the H^2 dependence that would be expected for a field-orientation of internal objects inside the structure (which would be given by a law similar to Eq. 7). The quasi-logarithmic field-dependence of the parameter m has more probably to be related to an internal deformation and an internal elasticity of the rods, as seen below.

Proto-aggregates. The TEM picture of Figure 14 is taken in zero-field with a rod-like sample, the under-field synthesis of which has been suddenly interrupted. We see besides the rod a lot of small quasi-spherical objects that we can easily imagine as being proto-aggregates, which are the elementary "bricks" of the rod structure [17]. During the under-field synthesis, these proto-aggregates may elongate along H_{synth} , chain and aggregate together to ultimately form the rod-cluster by entanglement of their

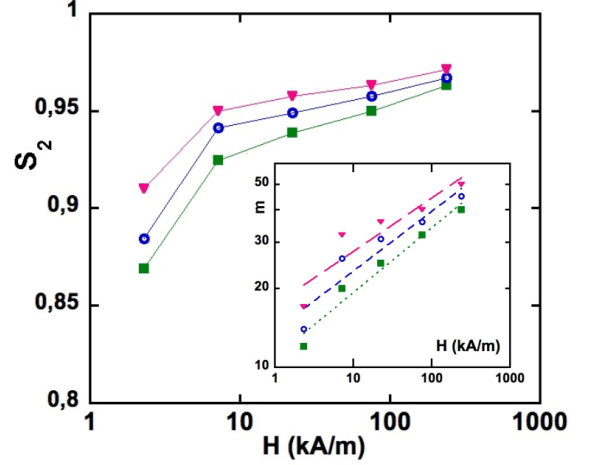


Fig. 13: Field dependence of the orientational parameter S_2 deduced from the profile adjustments at $q = 4$ (pink triangles), 5 (blue circles) and 6 (green squares) 10^{-3} \AA^{-1} . Inset : Field-dependence of m parameter, the adjustment of $m(H)$ by a power law in the inset gives $\sim H^{0.2}$ far from H^2 and close to a logarithmic variation

polymeric crowns of PAM [17], with possible bridges by PAM adsorption on nanoparticle surface [25]. We thus figure the internal texture of the rod-cluster as resulting from the agglomeration of these small proto-aggregates, incompressible because of their large local density but slightly deformable under an applied field and glued together by an entangled PAM layer. We can tentatively deduce from our measurements the volume v_{prot} of these proto-aggregates and their under-field elongation. From the TEM picture and the fact that whatever the field, the anisotropy of the under-field patterns disappears at $q \sim 1 - 2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, we can propose a zero-field diameter of the protoaggregates $D_{proto} \sim 40 \text{ nm}$, meaning a volume $v_{prot} \sim 3.3 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$ containing ~ 55 nanoparticles.

We can write

$$\delta\chi_{micro}(H) = \Delta\chi_{proto}(H) \cdot v_{prot} \quad (13)$$

where $\Delta\chi_{proto}(H)$ is the anisotropy of susceptibility of these proto-aggregates. Assuming they have an ellipsoidal shape of large axis a and small axis b , $\Delta\chi_{proto}$ can be written as :

$$\Delta\chi_{proto}(H) = \chi_{int}^2 \frac{N_{\perp} - N_{\parallel}}{(1 + N_{\perp}\chi_{int})(1 + N_{\parallel}\chi_{int})} \quad (14)$$

where :

- χ_{int} is the internal susceptibility of the proto-aggregates, which can be evaluated to 1.1 here thanks to the measured values of Φ_{int} and of the magnetic dipolar interaction parameter characteristic of the nanoparticles $\bar{\gamma}/\Phi$ using the master curve $\chi = f(\bar{\gamma})$ determined in [26] for ferrite nanoparticles similar to the present ones;

$$\begin{aligned} - N_{\parallel} &= \frac{1-e^2}{2e^3} (\ln \frac{1+e}{1-e} - 2e) \text{ with } e = \sqrt{1 - (\frac{b}{a})^2}; \\ - N_{\perp} &= \frac{1-N_{\parallel}}{2}. \end{aligned}$$

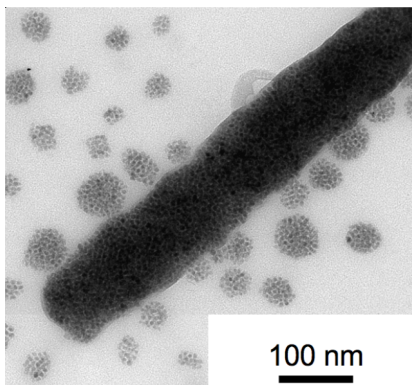


Fig. 14: TEM observation of a rod-like cluster, the under-field synthesis of which has been interrupted. Small proto-aggregates can be seen around the main rod.

For small deformations we obtain :

$$\Delta\chi_{proto}(H) \sim \frac{9\chi_{int}^2\epsilon(H)}{(3 + \chi_{int})^2} \sim 0.65 \cdot \epsilon(H) \quad (15)$$

where $\epsilon = \frac{a}{b} - 1$ is the relative elongation of the proto-aggregate, which is field-dependent. $\Delta\chi_{proto}$ is then directly proportional to ϵ . If we follow Eq. (12), the parameter m would be proportional to the relative elongation ϵ :

$$m(H) \sim 3.2 \cdot 10^2 \cdot \epsilon(H) \quad (16)$$

The field-dependence of m is thus here related to the field-dependence of ϵ and for $q = 4, 5$ and $6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, the elongation ϵ thus ranges in the experiment between 4% and 16%. Modifying the diameter D_{prot} would indeed modify ϵ , however the value $D_{prot} = 40 \text{ nm}$ used in the calculation is rather well calibrated as taking $D_{prot} = 20 \text{ nm}$ means $N \sim 7$, which would lead to a string of particles under 240 kA/m and $D_{prot} = 60 \text{ nm}$ means $\epsilon \leq 1\%$ in the whole field range, which is rather low for the observations.

Field-dependent elongation of proto-aggregates. The weak field-dependence of the proto-aggregate elongation ϵ is reminiscent of the logarithmic field-dependence which is observed with fluctuating magnetic vesicles, as in [27] for example. It is tempting to assimilate the proto-aggregate to a magnetic vesicle where the external layer of copolymer plays the role of the lipidic membrane, we can deduce an order of magnitude of the Bending modulus K_C of the copolymer layer surrounding the proto-aggregate from the following expression written in the large magnetic field limit [27]:

$$e^4 \sim \frac{45k_B T}{8\pi K_C} \ln\left(\frac{H}{H^*}\right) \quad (17)$$

where $e^4 \sim 4\epsilon^2 \sim 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ and H^* a constant field related to the surface stress τ_0 of the layer in the following way :

$$H^{*2} = \sqrt{\frac{10k_B T}{9\pi K_C}} \frac{1}{\mu_0} \left(1 + \frac{3}{\chi}\right)^2 \frac{\tau_0}{D_{proto}} \quad (18)$$

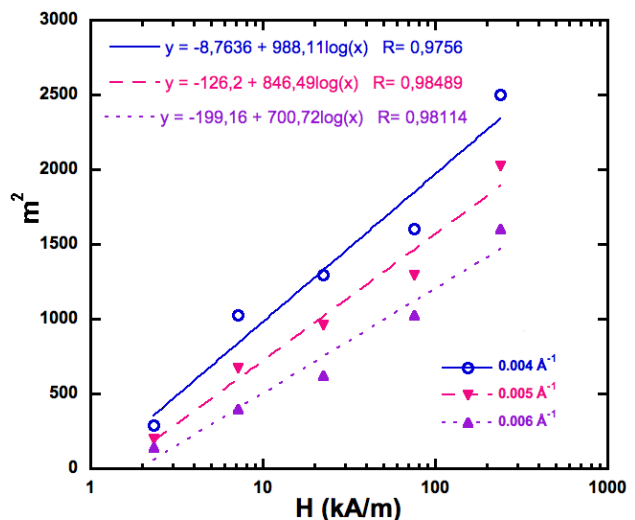


Fig. 15: Semi-logarithmic representation of m^2 as a function of $\log(H)$ at different q 's; m^2 equals $2.56 \cdot 10^4 e^4$, an adjustment of the slope by Eq. (16) thus allows to determine the bending modulus K_C of the copolymer.

We deduce from the fits of figure 15, which plots m^2 as a function of $\log H$ at $q = 4, 5$ and $6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$:

$$\frac{K_C}{k_B T} \sim 100 - 150 \quad (19)$$

which is, as could be expected for this copolymer membranes, 5 to 8 times larger than the Bending elastic constant of a standard lipidic bilayer and $\tau_0 \sim 1.4 - 2.7 \cdot 10^{-7} \text{ J/m}^2$.

Consequences. From zero-field measurements at large q 's with samples A and B (see Figure 4), we have determined in these rod-like clusters a local concentration of nanoparticles $\Phi_{int} \sim 30\%$, which is sensibly larger than the one $\sim 20\%$ deduced from orientational measurements under optical microscopy [1]. The ratio 3/2 between these two determinations could be related to the nanoparticle exclusion from the copolymer membrane between two adjacent proto-aggregates (the bending elasticity of which is given in Eq. (19)). It would lead to $t_{memb} \sim 7 \text{ nm}$, which is a reasonable value for the thickness of PAM copolymer. This has two consequences. Firstly, taking into account in our evaluations of Eq. (3) and (4) that the internal nanoparticle distribution in the rod-clusters is inhomogeneous, it would lead to a rod diameter slightly larger (by 14%) than the one given in table 3. Namely for sample B we would obtain $R_{rod} \sim 70 \text{ nm}$ instead of 60 nm , which is closer to the mean value deduced by TEM in Figure 7. Secondly, with this value of t_{memb} , we can tentatively try an evaluation of the macroscopic Young modulus Y of the nanorods which can be written as $Y \sim K_C/t_{memb}^3 \sim 1 - 2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$, which is also rather realistic.

Conclusion. – The TEM and SAXS studies presented here gives comparable informations on the size and shape of the probed hybrids magnetic clusters, which are spherical if synthesized in zero field and rod-like if synthesized under magnetic field. From SAXS in zero field, we deduce that the internal structure of nanoparticles is dense $S(q) \sim q^{-2.8}$, hierarchical with a correlation hole at $q \sim 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ with a local concentration of nanoparticles $\Phi_{int} \sim 30\%$. Under-field observations of rod-like clusters reveal internal anisotropies compatible with a heterogeneous internal structure based on magnetic proto-agregates, surrounded by a PAM polymer layer, which deform under fields. We conjecture that the small internal deformations compensate without giving rise to significant macroscopic deformation. The internal structure emerging from these measurements, is that of an elastic froath, the bubble of which are the incompressible and deformable proto-agregates of volume $\sim 3.3 \cdot 10^{-23} \text{ nm}^3$ containing roughly 30 nanoparticles. The froath walls based on PAM are elastic and deformable with a typical thickness 7 nm, which let recover at the scale of the rod-like cluster an average internal volume fraction of nanoparticles of the order of 20% as it is determined by rotational relaxation under optical microscopy. Further developments include magnetic measurements to confort this description.

* * *

The authors thanks Michael Sztucki for his help as local contact on ID02 beam-line in ESRF, Isabelle Grillo for the scattering cells, Rhodia for the copolymers.

REFERENCES

- [1] FRESNAIS J., BERRET J.-F., FRKA-PETESIC B., SANDRE O. and PERZYNSKI R., *Adv. Mater.*, **20** (2008) 3877-3881
- [2] DESTARAC M., BZDUCHA W., TATON D., GAUTHIER-GILLAIZEAU I. and ZARD S. Z., *Macromol. Rapid Commun.*, **23** (2002) 1049-1054
- [3] JACQUIN M. ET AL., *Macromolecules*, **40** (2007) 2672-2682
- [4] BERRET J.-F., *Macromolecules*, **40** (2008) 4260
- [5] MASSART R., *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **291** (1980) 1-3
- [6] MASSART R., DUBOIS E., CABUIL V. and HASMONAY E., *J. Magn. Magn. Mat.*, **149** (1995) 1-5
- [7] SEHGAL A., LALATONNE Y., BERRET J.-F. and MORVAN M., *Langmuir*, **21** (2005) 9359-9364
- [8] MÉRIGUET G., COUSIN F., DUBOIS E., BOUÉ F. CEBERS A., FARAGO B. and PERZYNSKI R., *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 4378
- [9] BACRI J.-C., PERZYNSKI R., SALIN D., CABUIL V. and MASSART R., *J. Magn. Magn. Mat.*, **62** (1986) 36
- [10] FRKA-PETESIC B., FRESNAIS J., BERRET J.-F., DUPUIS V., PERZYNSKI R. and SANDRE O., *J. Magn. Magn. Mat.*, **321** (2009) 667
- [11] OBERDISSE J. and DEMÉ B., *Macromolecule*, **35** (2002) 4397
- [12] DESPERT G. and OBERDISSE J., *Langmuir*, **19** (2003) 7604
- [13] FRESNAIS J., BERRET J.-F., QI L., CASTAING J.-C., SANDRE O., FRKA-PETESIC B., PERZYNSKI R., OBERDISSE J. and COUSIN F., *Phys. Rev. E*, **78** (2008) 040401(R)
- [14] MÉRIGUET G., DUBOIS E., DUPUIS V. and PERZYNSKI R., *J. Phys. Cond. Matt.*, **18** (2006) 10119
- [15] ROBERT A., WANDERSMAN E., DUBOIS E., DUPUIS V. and PERZYNSKI R., *EuroPhys. Lett.*, **75** (2006) 764
- [16] MAGNETIC FLUIDS AND APPLICATIONS - HANDBOOK, ed. B. Berkovsky, **Begell** (1996) New-York
- [17] YAN M., FRESNAIS J. and BERRET J.-F., *Soft Matter*, **6** (2010) 1997
- [18] LEADBETTER A.J. and NORRIS E.K., *Mol. Phys.*, **38** (1979) 669
- [19] DAVIDSON P., PETERMANN D. and LEVELUT A.-M., *J. Phys. II*, **5** (1995) 113
- [20] DEUTSCH M., *Phys. Rev. A*, **44** (1991) 8264
- [21] MAIER W. and SAUPE Z., *Natureforsch.*, **15** (1960) 287
- [22] LEMAIRE B.J., DAVIDSON P., FERRÉ J., JAMET J.-P., PETERMANN D., PANINE P., DOZOV I. and JOLIVET J.-P., *Eur. Phys. J. E*, **13** (2004) 291
- [23] VAN DER BEEK D., PETUKHOV A.V., DAVIDSON P., FERRÉ J., JAMET J.-P., WENSINK H.H., VROGE G.J., BRAS W. and LEKKERKERKER H.N.W., *Phys Rev. E*, **73** (2006) 041402
- [24] MEYER M., RAIKHER YU.L., SANDRE O., BÉE A., CABUIL V., DUPUIS V., LICINIO P. and PERZYNSKI R., *Eur. Phys. J. E*, **26** (2008) 355
- [25] GALICIA J.A., COUSIN F., DUBOIS E., SANDRE O., CABUIL V. and PERZYNSKI R., *Soft Matter*, **5** (2009) 2614
- [26] GAZEAU F., BOUÉ F., DUBOIS E. and PERZYNSKI R., *J. Phys.: Condens. Matt.*, **15** (2003) S1305
- [27] BACRI J.-C., CABUIL V., CEBERS A., MÉNAGER C. and PERZYNSKI R., *Euro. Phys. Lett.*, **33** (1996) 235

5 Conclusion sur la synthèse par dialyse ou dilution

Nous avons présenté dans ce chapitre une nouvelle voie de complexation entre NPM et copolymère obtenue par un processus en deux étapes. D’abord les NPM et les copolymères sont mélangés à haute force ionique en une « dispersion dormante » homogène sans qu’il y ait de réaction. Ensuite, la force ionique est progressivement abaissée par dilution ou par dialyse ($dI_{\text{ion}}/dt \leq -10^{-3}$ M/s), et permet la complexation des espèces. En l’absence de champ magnétique appliqué, on obtient des agrégats hybrides sphériques et denses ($d_F \approx 2,8 - \phi_{\text{NP}} \approx 30\%$), d’environ 180 nm de diamètre interne, et de diamètre hydrodynamique proche de 250 nm. Ces gros objets présentent deux analogies intéressantes avec les micelles de polymères de type « crew-cut » : une analogie géométrique car le diamètre interne est grand devant l’épaisseur de la couronne de polymère en brosse, et une analogie dans leur protocole expérimental de préparation, puisque ces micelles nécessitent en général une préparation en deux temps (d’abord une dispersion dans un solvant commun aux deux blocs, puis une déstabilisation progressive de l’un des deux blocs par modification progressive de la qualité du solvant, voir p. 22).

À titre de comparaison, nous avons représenté sur la figure 6.8 quelques facteurs de structures $S(q)$ caractéristiques d’échantillons synthétisés par les trois méthodes étudiées dans cette thèse : les agrégats de NPM natives, étudiés dans le chapitre 4, les agrégats hybrides de NPM et de copolymères obtenus par mélange rapide, étudiés dans le chapitre 5 et les agrégats hybrides de NPM et de copolymère préparés par dialyse ou dilution, hors champ, étudiés dans ce chapitre 6.

On note que ces trois familles d’agrégats fabriqués à partir de NPM comparables peuvent conduire dans certains cas à des tailles comparables, mais de structure interne très différente. Les clusters du chapitre 4 ont une structure assez « aérée » caractéristique des objets obtenus par RLCA ($S(q) \sim q^{-2}$). Les objets hybrides obtenus au chapitre 5 résultent d’un processus de complexation plus rapide conduisant sans surprise à une structure fractale plus faible ($d_F \sim 1,5$) comme ce qui est attendu en général lorsque l’agrégation n’est plus limitée par la réaction mais par la diffusion des espèces. La présence du bloc de PAM sur le copolymère apporte en outre une stabilisation de la structure en limitant plus ou moins efficacement la croissance de l’objet dans les trois directions spatiales (agrégats sphériques avec le PTEA-PAM 2k-60k) ou dans seulement deux (agrégats allongés et ramifiés avec le PTEA-PAM 5k-30k et 11k-30k). Dans certains cas loin de la stœchiométrie de charge, des complexations NPM copolymères peuvent se produire par l’intermédiaire de liaisons hydrogènes avec le PAM.

Les objets hybrides de ce chapitre 6 sont au contraire obtenus à partir d’une suspension dormante homogène, où l’influence de la diffusion des espèces est négligeable, et où le gain énergétique lié à la complexation électrostatique est atténué par la force ionique I_{ion} encore importante lorsque la réaction de complexation devient énergétiquement favorable. Cette complexation est donc proche d’un phénomène de complexation limité par la réaction. La forme sphérique régulière de ces objets et leur dimension fractale élevée ($d_F \sim 2,8$) suggère un processus de croissance autorisant uniquement les liaisons intermédiaires particule-particule et agrégat-nanoparticule, et interdisant les connexions agrégat-agrégat. De plus, la taille importante de ces agrégats (~ 200 nm) par rapport à la longueur des blocs de PTEA (10 nm) censés

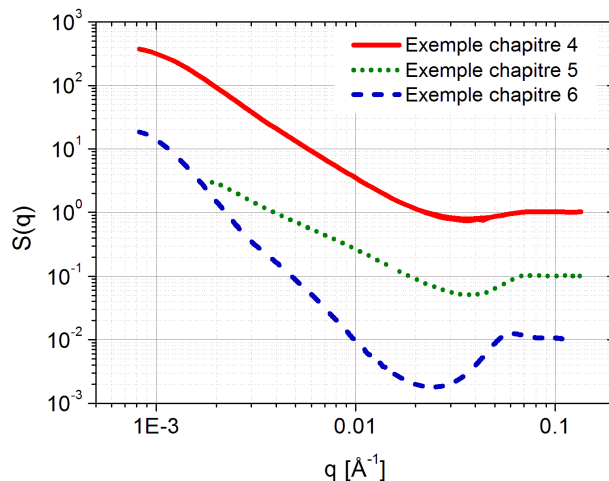


FIGURE 6.8 – Comparaison des facteurs de structure $S(q)$ de trois échantillons représentatifs des objets étudiés dans les chapitres 4, 5 et 6 : en trait plein un gel de clusters de NPM seules ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (P) pH = 2,13 – $I_{\text{sel}} = 0,4$ M et $\phi_{\text{NP}} = 1,4\%$) pour le chapitre 4, en pointillés un floc de clusters hybrides NPM + copolymère ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ DE1_{Cit} + PTEA-PAM 11k-30k $X = 2$, $c_0 = 0,2\%$ d'où $\phi_{\text{NP,final}} \sim 0,7\%$) pour le chapitre 5 et en trait discontinu un sol d'agrégats hybrides NPM + copolymères préparé par abaissement progressif de I_{ion} en l'absence de champ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ DE1_{PAA} + PTEA-PAM 11k-30k $X = 2$, $c_0 = 0,2\%$, $dI_{\text{ion}}/dt \sim -10^{-3}$ M/s par dilution). Les courbes ont été décalées verticalement pour faciliter leur comparaison.

assurer les liaisons électrostatiques entre NPM nous prouve que du PAM subsiste au sein des agrégats, et qu'il n'est pas simplement relayé en périphérie des agrégats. Il est possible que l'objet en cours de croissance doive sa sélectivité envers les NPM encore non-complexées, précisément au PAM de surface, apte à établir des connexions avec des NPM libres par liaison hydrogène, mais exerçant une répulsion stérique à l'encontre des NPM formant déjà un agrégat hybride d'une certaine taille et recouvert de PAM. À mesure que l'agrégat grossit, le PAM de surface se retrouve à l'intérieur des agrégats tandis que les NPM et les copolymères viennent se complexer à la surface des agrégats en cours de croissance, renouvelant une couronne de PAM à la surface des agrégats hybrides.

Lorsque l'on applique un champ magnétique statique $H \geq 30$ kA/m (350 Oe), on forme des bâtonnets d'une dizaine de microns de long et de 100 à 200 nm de diamètre. L'analyse de DXPA sur ces bâtonnets magnétiques orientés a révélé une déformation de leur structure interne lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique fort (20 kA/m $\leq H \leq 240$ kA/m). Notons que ces bâtonnets ont été obtenus à partir de NPM de maghémite auxquelles est associée une faible énergie d'anisotropie ($\varsigma = 0,7$ pour NPM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $d_0 = 7$ nm, $\sigma = 0,2$).

Nous avons interprété ces déformations comme étant liées à l'orientation et l'élongation de sous-unités hybrides de 40 nm de diamètre, identifiables aux proto-agrégats que forment les NPM et les copolymères observés en cours de synthèse des bâtonnets [320]. Lors de la synthèse des bâtonnets à champ fort ($H \sim 400$ kA/m), ces proto-agrégats se sont orientés suivant leur énergie Zeeman paramagnétique caractérisée par $\zeta^{\text{proto}}(H_{\text{syn}})$, ee présentant un paramètre d'ordre orientationnel $S_2^{\text{proto}}(H_{\text{syn}})$

dans les bâtonnets. Nous avons mis en évidence à l'intérieur des bâtonnets une augmentation logarithmique en H du paramètre d'ordre apparent $S_2^{\text{proto}}(H)$ à des champs forts où les bâtonnets sont déjà globalement orientés, suggérant une déformation élastique de ces objets sous champ, augmentant ainsi leur susceptibilité anisotrope $\Delta\chi^{\text{proto}}$ et donc également $S_2^{\text{proto}}(H)$ apparent. La constante élastique associée à leur déformation a été évaluée à environ $100 - 150 k_B T$, suggérant un module élastique de la membrane inter-proto-agrégats de l'ordre de 1 à 2 MPa.

Ces objets magnétiques hybrides de taille et de forme modulables offrent des applications nombreuses parmi celles évoquées au chapitre 1 pour les agrégats sphériques denses (agent de contraste IRM, vectorisation, etc.) ou pour les bâtonnets magnéto-orientables (sondes micro-rhéologiques, vannes magnéto-commandées en microfluidique, etc.). Le recours à cette voie de synthèse est très prometteur dans l'élaboration d'objets hybrides ternaires ou à composants multiples comme cela a été obtenu pour des objets à la fois magnétiques et fluorescents [321].

Dans le cas particulier des bâtonnets, la plupart de leurs applications exploitent leur couplage magnéto-orientationnel, via leur susceptibilité magnétique $\Delta\chi$. Nous allons donc dans le chapitre suivant nous intéresser aux propriétés magnétiques des bâtonnets par des mesures d'aimantation sous champ, puis par des mesures de l'orientation des bâtonnets par l'application d'un champ magnétique statique ou dynamique. Nous illustrerons leur comportement en champ basculé et en champ tournant et relierons leur comportement non-linéaire aux caractéristiques internes des bâtonnets.

Chapitre 7

Propriétés magnéto-orientationnelles des bâtonnets hybrides

Nous avons vu au chapitre précédent que l'on pouvait fabriquer des bâtonnets hybrides magnétiques en procédant à une dialyse sous champ d'une dispersion saline de NPM et de copolymère de PTEA-PAM. Dans ce nouveau chapitre, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques et magnéto-orientationnelles de ces bâtonnets, déterminées par des mesures en régime statique et en régime dynamique. Nous considérerons successivement des mesures d'aimantation et de biréfringence magnéto-induite en champ statique, puis des mesures de relaxation sous champ des bâtonnets par des observations sous microscope optique et par biréfringence magnéto-induite en régime dynamique.

Présentons dans un premier temps les caractéristiques des échantillons analysés ici. Nous nous y référerons dans la suite de ce chapitre.

Les échantillons comparés dans ce chapitre

Les bâtonnets hybrides considérés ici sont constitués de NPM de maghémite ou de ferrite de cobalt. Les caractéristiques physico-chimiques de ces bâtonnets sont résumées dans le tableau 7.1.

Les propriétés magnétiques des bâtonnets sont directement reliées à la quantité de nanoparticules magnétiques dont ils sont constitués, et donc de la fraction volumique interne ϕ_{int} en nanoparticules magnétiques du cœur des bâtonnets. Or, cette fraction volumique ϕ_{int} ne nous est pas directement accessible. A priori, nous n'avons directement accès qu'à la fraction volumique ϕ_{NP} en nanoparticules dans une dispersion, laquelle est relativement peu concentrée ($\phi_{\text{NP}} < 0,0005$) mais peut être mesurée par spectrométrie de flamme ou par titration chimique (dosage du fer II par titration au dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [260, 322]). L'examen des mesures d'aimantation des échantillons et la connaissance de leur fraction volumique ϕ_{NP} en nanoparticules nous permettront cependant d'estimer une fraction volumique ϕ_{int} de nanoparticules magnétiques au sein des bâtonnets.

Mesures Nom des NPM	SQUID		microscopie & biréf.	
	JF1-S1S2S _{PAA}	S244 _{PAA}	D63 _{PAA}	
matériau	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	CoFe_2O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
d_0 (nm) ; σ	6,7 ; 0,21	9,6 ; 0,26	7,1 ; 0,26	
$\bar{\gamma}/\phi$	6,8	16	11,5	
H_{ani} (kA/m)	100	3 430	110	
$\varsigma = E_{\text{ani}}/k_B T$	0,7	55	0,8	
H_{syn} (kA/m)	390	440	22	45,4
$\xi_{\text{syn}} = \mu_0 \mu H_{\text{syn}}/k_B T$	7,2	17	0,45	0,91
ϕ_{NP}	$4,77 \cdot 10^{-4}$	$4,35 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$

TABLE 7.1 – Caractéristiques physico-chimiques des NPM dans les bâtonnets hybrides étudiés par SQUID, microscopie optique et biréfringence magnéto-optique.

1 Mesures d’aimantation des bâtonnets sous champ

Deux sortes de mesures ont été effectuées sur les bâtonnets au moyen d’un SQUID :

- Une première mesure d’aimantation à température ambiante fournit la courbe d’aimantation des suspensions de bâtonnets sur une plage de $H = 0$ à 2 800 kA/m. Nous nous intéressons d’abord à la susceptibilité magnétiques des suspensions, mesurée en champ faible, puis sur le comportement magnétique dans toute la gamme de champ appliqué.
- Une seconde mesure est effectuée en gelant la suspension à une température $T < T_{\text{gel}}$ sous un champ H_{FC} pour orienter préalablement les bâtonnets sous champ et les immobiliser. L’aimantation de la dispersion gelée est alors mesurée en appliquant un champ de mesure H_{mes} sur l’échantillon. Dans ce dernier cas, on parle de mesure “Field Cooled” (FC) d’échantillon texturé.

Nous analysons successivement les mesures de susceptibilité en champ faible à température ambiante, puis l’aimantation mesurée en FC à 200 K, et enfin l’aimantation mesurée à température ambiante sur toute la gamme de champ sondée.

1.1 Mesures de susceptibilité magnétique à $T = 300$ K

La susceptibilité magnétique des suspensions de bâtonnets est déduite de mesures d’aimantation en champ faible ($H \leq 15$ kA/m). Puisque nous n’avons accès expérimentalement qu’à la fraction volumique ϕ_{NP} en NPM dans nos dispersions, nous avons représenté sur la figure 7.1 l’aimantation des suspensions normalisée par ϕ_{NP} , en les comparant aux valeurs obtenues pour les ferrofluides dilués de référence.

Nous mesurons expérimentalement une susceptibilité magnétique dans nos deux dispersions de bâtonnets telles que :

$$\text{suspension de bâtonnets de } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \chi_{\text{susp}}/\phi_{\text{NP}} = 2,67 \pm 0,10 \quad (7.1)$$

$$\text{suspension de bâtonnets de } \text{CoFe}_2\text{O}_4 : \chi_{\text{susp}}/\phi_{\text{NP}} = 5,40 \pm 0,15 \quad (7.2)$$

Ces susceptibilités magnétiques peuvent être la signature d’objets ferromagnétiques ou paramagnétiques. Dans le premier cas, les moments magnétiques des objets ferromagnétiques s’orientent suivant une loi de Langevin, éventuellement corrigée par

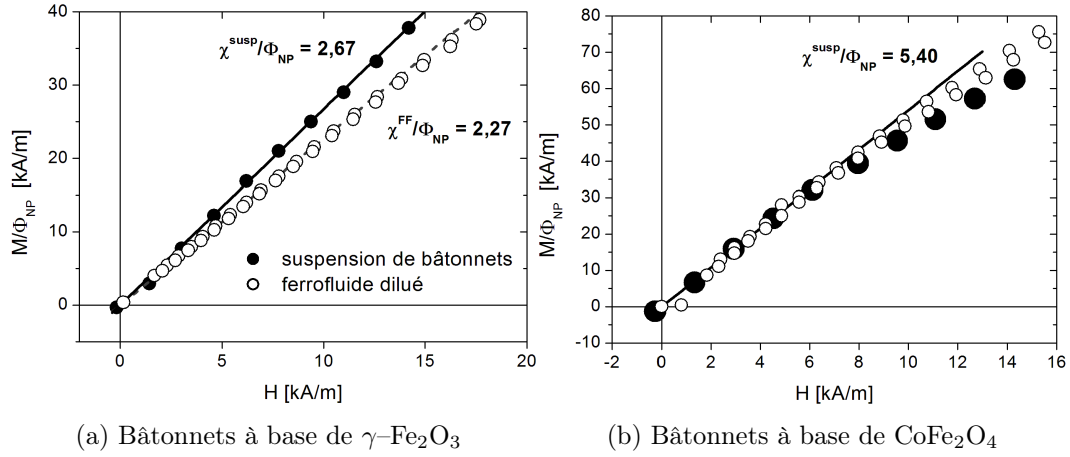


FIGURE 7.1 – Aimantation à 300 K des suspensions de bâtonnets (rond pleins) et des ferrofluides de référence (ronds ouverts) normalisée à ϕ_{NP} la fraction volumique des NPM présentes dans les échantillons en fonction du champ appliqué dans la limite des champs faibles. Les susceptibilités correspondent à la pente des courbes expérimentales.

des termes d'interactions. Dans le cas paramagnétique, les objets s'aimantent et s'orientent également, suivant la loi décrite au chapitre 1 par la relation 1.79 p. 42.

a — Hypothèse de bâtonnets ferromagnétiques

La connaissance des tailles approximatives de bâtonnets ($L_{\text{rod}} \approx 10 \mu\text{m}$; $D_{\text{rod}} \approx 150 \pm 50 \text{ nm}$) nous permet d'évaluer grossièrement l'aimantation permanente $m_{\text{bat,ferro}}$ qu'auraient ces bâtonnets s'ils étaient strictement ferromagnétiques, c'est-à-dire en les considérant comme les particules élémentaires d'un ferrofluide. Pour cela, considérons que la fraction volumique en nanoparticules dans les bâtonnets est d'environ $\phi_{\text{int}} = 20\%$, ce qui est une concentration réaliste comme nous l'avons vu dans les expériences de DXPA du chapitre 6 et comme nous le confirmerons plus tard. L'expression de l'aimantation d'un ferrofluide (relation 1.42) et son développement à champ faible (relation 1.53, p. 36) nous permettent alors de déduire $m_{\text{bat,ferro}}$:

$$m_{\text{bat,ferro}} = \sqrt{\frac{3 \chi_{\text{susp}} k_B T}{\mu_0 \phi_{\text{bat}} V_{\text{bat}}}} \quad (7.3)$$

$$\approx \begin{cases} 0,17 \text{ kA/m} & \text{pour le cas de } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \\ 0,24 \text{ kA/m} & \text{pour le cas de } \text{CoFe}_2\text{O}_4 \end{cases} \quad (7.4)$$

pour un volume de bâtonnet cylindrique $V_{\text{bat}} = \pi D_{\text{rod}}^2 L_{\text{rod}}/4$ et une fraction volumique en bâtonnets $\phi_{\text{bat}} \approx \phi_{\text{NP}}/0,2$. On peut noter que ces valeurs sont très en deçà de l'aimantation à saturation des particules ($m_s \sim 200$ à 300 kA/m). Cependant, les moments magnétiques des bâtonnets sont très grands en raison de leur taille micrométrique : on trouve pour $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ une valeur $\mu_p \sim 3 \cdot 10^{-17} \text{ kA.m}^2$ ($3,3 \cdot 10^6 \mu_B$) et pour CoFe_2O_4 la valeur $\mu_p \sim 4,3 \cdot 10^{-17} \text{ kA.m}^2$ ($4,6 \cdot 10^6 \mu_B$), à comparer à celles des NPM ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $\mu_p \sim 5,8 \cdot 10^3 \mu_B$; CoFe_2O_4 : $\mu_p \sim 1,6 \cdot 10^4 \mu_B$)¹.

1. le magnéton de Bohr, noté μ_B , est défini comme $\frac{e\hbar}{2m_e}$ et vaut $\sim 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$

Puisque nos évaluations de $m_{\text{bat,ferro}}$ exploitent la linéarisation de la loi de Langevin à champ faible (relation 1.53), vérifions l'ordre de grandeur du paramètre $\xi_{\text{bat,ferro}}$ correspondant, dans la gamme de nos mesures à champ faible. On trouve qu'à un champ d'environ $H = 8 \text{ kA/m}$ ($H \approx 100 \text{ Oe}$), le paramètre de Langevin vaut $\xi_{\text{bat,ferro}} \sim 75$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et $\xi_{\text{bat,ferro}} \sim 105$ (CoFe_2O_4), ce qui est complètement incompatible avec l'hypothèse $\xi \ll 1$ et l'aimantation non-saturée observée sur la figure 7.1(b).

Considérons donc le cas opposé où les bâtonnets sont strictement paramagnétiques.

b — Hypothèse de bâtonnets paramagnétiques

Si au contraire les bâtonnets sont paramagnétiques, ils s'aimantent dans la direction du champ appliqué selon leur tenseur de susceptibilité $\bar{\chi}$ introduit p. 29. Comme ces bâtonnets sont libres de tourner, leur forme anisotrope entraîne une susceptibilité anisotrope $\Delta\chi$ qui est à l'origine de leur alignement à champ suffisamment fort. L'aimantation sous champ de la suspension s'écrit alors comme $M(H) = \phi_{\text{objet}} \left[\chi_{\text{int}} - \frac{2\Delta\chi}{3} + \frac{2\Delta\chi}{3} S_2(H) \right] H$ d'après l'équation 1.79 p. 42. Lorsque les bâtonnets sont orientés, la relation 1.79 se simplifie pour $S_2 = 1$ en $M(H) = \phi_{\text{objet}} \chi_{\text{int}} H$ et la susceptibilité de la suspension s'écrit tout simplement :

$$\chi_{\text{bat,para}}^{\text{susp}} = \phi_{\text{bat}} \chi_{\text{int}} \quad (7.5)$$

Or, nous savons grâce à des observations optiques, que nous détaillerons plus tard, que les bâtonnets de longueur $5 \mu\text{m}$ sont parfaitement orientés sous un champ magnétique de $H = 8 \text{ kA/m}$ ($\sim 100 \text{ Oe}$, $\zeta \sim 20$), c'est-à-dire dans la gamme de champ expérimentale² de la figure 7.1.

On voit ainsi apparaître la susceptibilité interne χ_{int} du milieu paramagnétique supposé isotrope dans le bâtonnet, sans faire intervenir la forme de l'objet au travers de $\Delta\chi$. Si celui-ci est composé de NPM en fraction volumique ϕ_{int} , on peut considérer que le comportement paramagnétique de l'objet résulte de l'alignement sous champ des moments permanents des NPM, comme dans un ferrofluide concentré. La fraction volumique en NPM dans le bâtonnet s'écrit nécessairement par conservation comme :

$$\phi_{\text{NP}} = \phi_{\text{bat}} \phi_{\text{int}} \quad \text{d'où} \quad \phi_{\text{int}} = \frac{\phi_{\text{NP}}}{\phi_{\text{bat}}} \quad (7.6)$$

On sait que la susceptibilité magnétique initiale χ_{FF} d'une suspension liquide de NPM est en première approximation proportionnelle à sa fraction volumique ϕ_{NP} en NPM, lorsque leur concentration est faible ($\chi_{\text{FF}} \leq 0,5$ quelles que soient les NPM, d'après la figure 1.23 p. 38, soit pour nos NPM $\phi_{\text{NP}} < 0,05$). Aux concentrations plus élevées, des effets collectifs d'interactions entre dipôles magnétiques entraînent une susceptibilité magnétique non linéaire en ϕ_{NP} , décrite par différents modèles en

2. Dans le cas des bâtonnets à base de maghémite, on distingue à champ très faible une pente locale légèrement plus faible mais difficile à évaluer précisément. Les bâtonnets n'étant pas encore alignés à champ très faible, leur paramètre d'ordre orientationnel vaut $S_2 = 0$ et la susceptibilité magnétique de la suspension est dans ce cas plus faible d'après l'équation 1.79 p. 42 : $\chi_{\text{bat,para}}^{\text{susp}}(H = 0) = \phi_{\text{bat}} \left[\chi_{\text{int}} - \frac{2\Delta\chi}{3} \right]$.

champ moyen (ou MF pour “mean field”), au premier ou au deuxième ordre (voir chapitre 1, partie 3.3, p.37). Si l’on assimile le milieu interne des bâtonnets à un ferrofluide concentré, alors on peut identifier les susceptibilités suivantes :

$$\chi_{\text{int}} = \chi_{\text{NP}}^{\text{MF}}(\phi_{\text{int}}) \quad (7.7)$$

Expérimentalement, nous avons accès à la susceptibilité magnétique normalisée par la fraction volumique totale en NPM, c’est-à-dire $\chi_{\text{bat,para}}^{\text{susp}}/\phi_{\text{NP}}$. En reprenant l’expression 7.5 et la relation 7.6, on peut écrire :

$$\frac{\chi_{\text{bat,para}}^{\text{susp}}}{\phi_{\text{NP}}} = \frac{\phi_{\text{bat}}}{\phi_{\text{NP}}} \chi_{\text{NP}}^{\text{MF}}(\phi_{\text{int}}) \quad (7.8)$$

et donc
$$\frac{\chi_{\text{bat,para}}^{\text{susp}}}{\phi_{\text{NP}}} = \frac{\chi_{\text{NP}}^{\text{MF}}(\phi_{\text{int}})}{\phi_{\text{int}}} \quad (7.9)$$

En utilisant le fait que le paramètre $\bar{\gamma}/\phi$ est constant pour des NPM données, quel que soit ϕ , le développement de $\chi_{\text{NP}}^{\text{MF}}(\phi_{\text{int}})/\phi_{\text{int}}$ peut s’exprimer au premier et au second ordre comme :

$$1^{\text{er}} \text{ ordre : } \frac{\chi_{\text{NP}}^{\text{MF}}(\phi_{\text{int}})}{\phi_{\text{int}}} = \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{\gamma}}{\phi} \right) \left[1 - \frac{0,22}{3} \phi_{\text{int}} \left(\frac{\bar{\gamma}}{\phi} \right) \right]^{-1} \quad (7.10)$$

$$2^{\text{nd}} \text{ ordre : } \frac{\chi_{\text{NP}}^{\text{MF}}(\phi_{\text{int}})}{\phi_{\text{int}}} = \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{\gamma}}{\phi} \right) \left[1 + \frac{\phi_{\text{int}}}{9} \left(\frac{\bar{\gamma}}{\phi} \right) + \frac{\phi_{\text{int}}^2}{1296} \left(\frac{\bar{\gamma}}{\phi} \right)^2 \right] \quad (7.11)$$

où nous avons simplement réécrit les relations 1.56 et 1.57 p.37.

— **Cas des bâtonnets de maghémite :** L’ajustement de l’aimantation en champ faible est alors effectué avec pour seul paramètre ajustable ϕ_{int} , comme c’est illustré sur la figure 7.2

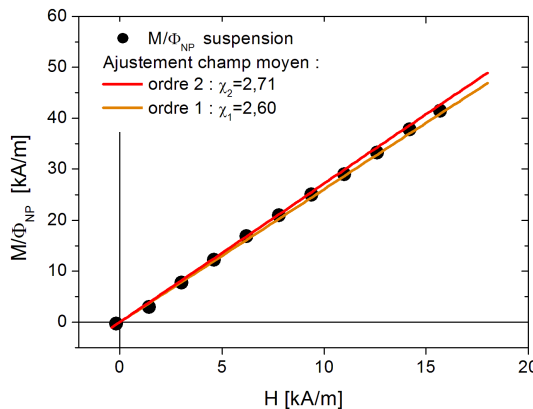


FIGURE 7.2 – Mesure de la susceptibilité magnétique à champ nul des bâtonnets à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à $T=300$ K, comparée à des modèles de champ moyens. Avec ces nanoparticules ($d_0=6,7$ nm, $\sigma=0,21$ et $\gamma/\phi=6,8$), on trouve $\phi_{\text{int}} = 26\% \pm 3\%$.

Dans ce cas, la fraction volumique interne en nanoparticules et la susceptibilité magnétique interne χ_{int} des bâtonnets qui en sont déduites sont :

$$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \phi_{\text{int}} = 26\% \pm 3\% \text{ et donc } \chi_{\text{int}} = \chi_{\text{FF}}^{\text{MF}} = 0,69 \pm 0,10 \quad (7.12)$$

La fraction volumique ϕ_{int} calculée est bien compatible avec les limites d'utilisation des modèles de champ moyens proposés, notamment car $\bar{\gamma} = \phi_{\text{int}}(\bar{\gamma}/\phi)_{\text{NP}} \leq 4$ ($\bar{\gamma} = 1,6$).

Connaissant maintenant la susceptibilité magnétique χ_{int} des bâtonnets, nous pouvons en déduire la susceptibilité magnétique anisotrope $\Delta\chi$ caractérisant leur couplage magnéto-orientationnel. On trouve ainsi pour un rapport d'aspect $L_{\text{rod}}/D_{\text{rod}} \geq 20$ une valeur $\Delta\chi = 0,18 \pm 0,04$.

Les bâtonnets de maghémite sont donc paramagnétiques ($\phi_{\text{int}} \sim 26\%$, $\Delta\chi = 0,18$).

— **Cas des bâtonnets de ferrite de cobalt :** Comme on peut le voir sur la figure 7.1(b), les courbes d'aimantation de la suspension de bâtonnets et du ferrofluide de référence à l'état dilué se superposent. Si la comparaison du milieu magnétique interne des bâtonnets à base de CoFe_2O_4 à celui d'un ferrofluide concentré est valable, l'aimantation mesurée serait supérieure à celui du ferrofluide dès que $\phi_{\text{int}} \geq 0,05$, compte tenu du paramètre d'interaction magnétique $\bar{\gamma}/\phi = 16$ de ces particules. Sous cette hypothèse, nos résultats indiqueraient une fraction volumique interne $\phi_{\text{int}} \leq 0,05$. Une fraction volumique aussi faible n'est pas réaliste pour ces bâtonnets, qui seraient à peine plus concentrés en NPM qu'un ferrofluide dilué. Une susceptibilité magnétique plus faible des suspensions de bâtonnets peut en revanche s'expliquer par une réduction de la liberté de rotation des moments magnétiques $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ porté par chaque NPM (à $H \leq 6$ kA/m). Une telle limitation peut être due à un blocage total ou partiel de la rotation des NPM, puisque la forte énergie d'anisotropie $E_a \sim 55 k_B T$ verrouille l'orientation des moments $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ des particules à celle des grains. Notons que ce problème n'existe pas pour les particules de maghémite qui présentent une faible énergie d'anisotropie ($E_a \sim 0,7 k_B T$).

L'existence d'un tel blocage des grains peut entraîner l'existence d'une aimantation rémanente non-nulle dans les bâtonnets, et donc un éventuel moment magnétique dipolaire permanent. Nous avons démontré plus tôt que les bâtonnets de CoFe_2O_4 ne présentaient pas un comportement strictement ferromagnétique, ce qui exclut un blocage total des moments depuis la synthèse des bâtonnets, mais pas un blocage partiel.

Pour tester l'existence d'un moment permanent dans les bâtonnets, nous avons procédé à des mesures d'aimantation à basse température sur des échantillons préalablement texturés sous champ.

1.2 Aimantation des bâtonnets gelés sous champ (FC)

La dispersion de bâtonnets est initialement soumise à un champ H_{FC} à la température $T = 300$ K, puis refroidie à une température $T_{\text{FC}} < T_{\text{gel}}$ en maintenant le champ magnétique (dans notre cas, on se place à $T_{\text{FC}} = 200$ K, T_{gel} représentant la température à laquelle le milieu gèle). Les degrés de liberté orientationnels qui sont sensibles au champ magnétique appliqué entre $T_{\text{gel}} \leq T \leq 300$ K s'orientent plus ou moins, selon leur couplage au champ H_{FC} . L'ordre orientationnel induit dans le système est alors préservé dans le solvant gelé lorsque l'on coupe le champ H_{FC} . On parle dans ce cas d'un échantillon « texturé ». On mesure ensuite l'aimantation

de la suspension gelée sous l'application d'un champ faible de mesure \vec{H}_{mes} dans la direction parallèle au champ texturant \vec{H}_{FC} .

Expérimentalement, l'application d'un champ \vec{H}_{FC} à 300 K peut entraîner un ordre orientationnel du système à des niveaux différents :

- *L'orientation des moments magnétiques dipolaires $\vec{\mu}_{\text{NP}}$* : celle-ci se couple avec la direction du champ \vec{H}_{FC} par l'intermédiaire de leur paramètre de Langevin associé ξ_{NP} (relation 1.22), et induit une aimantation dans l'échantillon.
- *L'orientation des axes de facile aimantation $\vec{\nu}_{\text{NP}}$* : elle est couplée à l'orientation des dipôles magnétiques $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ par l'intermédiaire du couplage de l'énergie d'anisotropie E_a . L'alignement des moments $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ favorise donc la rotation et l'alignement sous champ des $\vec{\nu}_{\text{NP}}$ comme dans un ferrofluide. Si le milieu constituant les bâtonnets est déformable, une orientation des $\vec{\nu}_{\text{NP}}$ sera possible. Si au contraire le milieu est vitreux, l'orientation des $\vec{\nu}_{\text{NP}}$ est figée et doit correspondre à une mémorisation de l'ordre orientationnel lié au champ magnétique \vec{H}_{syn} appliqué lors de leur synthèse.
- *L'orientation des axes des bâtonnets magnétiques $\vec{\nu}_{\text{bat}}$* : elle est liée à l'énergie Zeeman du moment magnétique (permanent, induit ou mixte) de chaque bâtonnet avec le champ appliqué. Nous avons observé qualitativement l'orientation des bâtonnets sous champ au chapitre précédent sous microscopie optique pour des champs de l'ordre de 10 kA/m (voir figure 6.4 p. 202).

Le gel des échantillons est obtenu en descendant la température à 200 K en maintenant un champ H_{FC} . On considère qu'à cette température, les degrés de libertés extrinsèques aux NPM sont tous figés (l'eau et la matrice hybride interne des bâtonnets). Compte tenu de la faible vitesse de refroidissement (~ 3 minutes pour atteindre 0°C contre $\tau \sim \eta L^3 / \mu_0 \mu H \leq 2$ s), l'orientation des bâtonnets est très probablement figée à une température d'équilibre de $T_g = 273$ K. Ce gel du solvant contribue à bloquer totalement la rotation des bâtonnets. Concernant les nanoparticules, on peut s'attendre à ce que leur capacité de rotation, si toutefois elle existe à 300 K, soit totalement nulle à 200 K.

Les mesures d'aimantation par gel sous champ sur des dispersions de bâtonnets de maghémite et de ferrite de cobalt sont présentées sur la figure 7.3(a).

Discutons séparément les observations faites pour les bâtonnets de maghémite et de ferrite de cobalt.

— Cas des suspensions de bâtonnets à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

On voit sur la figure 7.3(a) que l'aimantation FC des bâtonnets à base de maghémite ne présente pas de rémanence en champ nul. Nous n'observons donc pas de moment magnétique rémanent. Par contre, la pente de l'aimantation augmente sensiblement lorsque H_{FC} dépasse 100 kA/m. Cela est plus visible sur la figure 7.4 où nous avons reporté la susceptibilité $\chi_{\text{susp,FC}} / \phi_{\text{NP}}$ en fonction du champ H_{FC} . Sachant que ces bâtonnets s'alignent parfaitement sous un champ de 8 kA/m, un autre mécanisme que celui de l'orientation des bâtonnets est à l'origine de cette augmentation de susceptibilité, mesurée parallèlement au champ de texturation \vec{H}_{FC} . En effet, la comparaison des paramètres d'ordre orientationnels à 300 K $S_2(\zeta)$ des bâtonnets ainsi que $S_1(\xi_{\text{NP}})$ et $S_2(\xi_{\text{NP}})$ associés à l'orientation des moments et des axes des NPM est réalisée sur la figure 7.4. L'orientation des bâtonnets n'étant pas à l'ori-

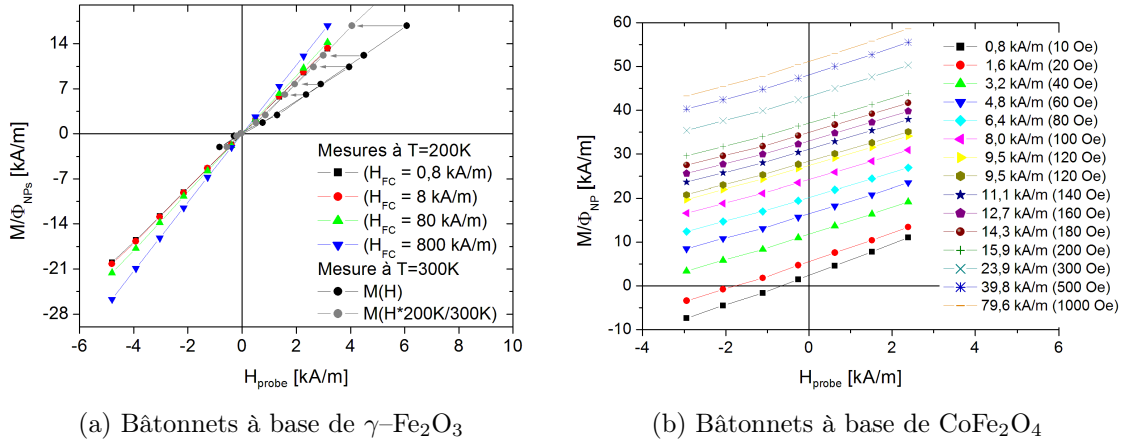


FIGURE 7.3 – Mesure de l’aimantation FC des suspensions de bâtonnets à $T=200$ K après les avoir texturés en phase liquide sous un champ H_{FC} . La figure de droite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) représente également en rond plein l’aimantation mesurée à $T=300$ K et en ronds évidés l’aimantation attendue d’une renormalisation de la température T à 200 K. Pour la ferrite de cobalt (b), une aimantation rémanente apparaît clairement à champ H_{probe} nul.

gine de l’augmentation de $\chi_{susp,FC}/\phi_{NP}$, celle-ci est donc plutôt due à une mobilité des NPM. Parmi les mécanismes possibles, on peut penser à une rotation physique des grains à 300 K (pilotée par $\mathcal{L}_2(\xi_{NP})\Sigma_2(\varsigma)$, voir [323, 324]), ou à leur réarrangement local sous l’effet des interactions magnétiques dipolaires entre voisins, rendues anisotropes à champ fort (piloté par $\mathcal{L}_1(\xi_{NP})$).

— Cas des suspensions de bâtonnets à base de CoFe_2O_4

La figure 7.3(b) montre qu’une aimantation rémanente persiste dans les échantillons de bâtonnets de cobalt lorsque l’on texture sous champ la suspension de bâtonnets. Cette aimantation rémanente est tracée sur la figure 7.5 en fonction de H_{FC} . Nous la comparons à l’aimantation à $T = 300$ K du ferrofluide utilisé et de la suspension de bâtonnets.

Dans un premier temps, nous avons voulu savoir si la courbe d’aimantation rémanente de la suspension de bâtonnets pouvait être expliquée par des propriétés magnétiques de bâtonnets uniaxes de dimension $L_{rod} = 10 \mu\text{m}$ et $D_{rod} = 150 \text{nm}$, possédant chacun à la fois un moment magnétique permanent $\vec{\mu}_{p,bat}$ parallèle à leur axe d’anisotropie \vec{v}_{bat} , et une susceptibilité magnétique anisotrope $\Delta\chi \geq 0$. Le paramètre d’ordre dipolaire $S_1(H_{FC})$ qu’implique un tel modèle a été décrit au chapitre 1 dans la relation 1.72. Pour pouvoir être convenablement comparée, l’aimantation de cet ajustement s’écrit :

$$\begin{aligned} \frac{M_\mu(H)}{\phi_{NP}} &= \frac{M_{sat}\phi_{bat}}{\phi_{NP}} S_1(\xi(M_{sat}H), \zeta(\Delta\chi H^2)) \\ &= \frac{M_{sat}}{\phi_{int}} S_1(\xi(M_{sat}H), \zeta(\Delta\chi H^2)) \end{aligned} \quad (7.13)$$

où l’on a supposé $\phi_{int} = \phi_{NP}/\phi_{bat} \approx 0,2$. La figure 7.5 présente les deux ajustements suivants : le 1^{er} strictement ferromagnétique avec $\Delta\chi = 0$ et le 2^e pour une situa-

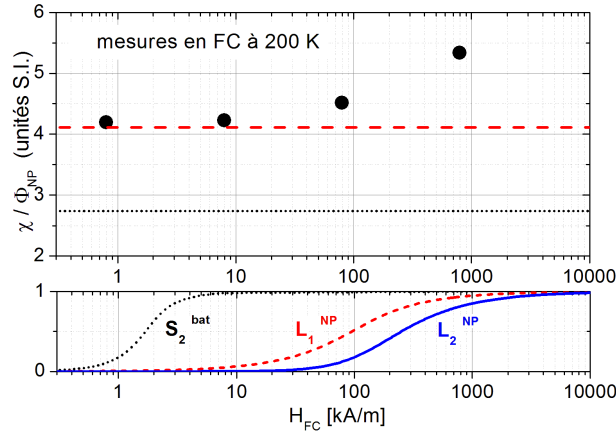


FIGURE 7.4 – **En haut** : Variation de la susceptibilité $\chi_{\text{susp,FC}}/\phi_{\text{NP}}$ des suspensions de bâtonnets de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ronds noirs), comparée avec celle du ferrofluide à 300 K (en pointillés, définie comme $\chi_{\text{NP,300K}}^{\text{MF}}/\phi_{\text{NP}}$ pour $\phi_{\text{NP}} = 26\%$) puis la même renormalisée à 200 K à l'aide d'une simple règle de trois (en tirets, $\chi_{\text{NP,300K}}^{\text{MF}}/\phi_{\text{NP}} * (300/200)$ pour $\phi_{\text{NP}} = 26\%$). **En bas** : paramètres d'ordre orientationnels à 300 K : en pointillés le $S_2(H)$ de bâtonnets paramagnétiques calculé avec la relation 1.73 (modèle paramagnétique), en tirets le paramètre d'ordre $S_1(H) = \mathcal{L}_1(\xi_{\text{NP}})$ du ferrofluide, en trait continu la fonction de Langevin d'ordre 2 $\mathcal{L}_2(\xi_{\text{NP}})$ (rappel : $S_2(H) = \mathcal{L}_2(\xi_{\text{NP}})\Sigma_2(\varsigma)$ avec $\Sigma_2(\varsigma) \approx 0,1$).

tion mixte avec $\Delta\chi > 0$, M_{sat} étant un paramètre ajustable de façon à atteindre la saturation dans la même gamme de H que l'aimantation rémanente observée expérimentalement. On voit que pour saturer dans la bonne gamme de champ, l'aimantation permanente parallèle à l'axe d'anisotropie des bâtonnets est de quatre ordre de grandeur trop faible pour pouvoir s'ajuster verticalement.

Nous avons alors considéré une autre approche, dans laquelle la rémanence mesurée serait celle d'objets ferromagnétiques plus petits. On voit sur la figure 7.5 que l'aimantation rémanente suit une loi de paramagnétisme de Langevin ajustable en abscisse par un paramètre $\xi_{\text{FC}} \sim 2,5 \xi_{\text{NP}}$, tandis que le niveau de saturation de l'aimantation rémanente est environ quatre fois plus faible que celle du ferrofluide ($M_{\text{sat,rem}} \sim 0,25 M_{\text{sat,FF}}$). On peut donc supposer que l'aimantation rémanente résulte de l'orientation de moments magnétiques portés par des clusters de N_{agg} nanoparticules magnétiques, présentant un moment magnétique permanent d'environ $\vec{\mu}_{\text{agg}} = 2,5 \vec{\mu}_{\text{NP}}$. Par conservation du nombre de NPM dans le milieu, une aimantation à saturation 4 fois plus faible due à l'orientation de moments 2,5 fois plus grands signifie qu'il y a $N_{\text{agg}} \sim 2,5 \times 4 \sim 10$ NPM en moyenne dans chacun de ces objets. Cette ordre de grandeur est à rapprocher des tailles des proto-agrégats formés lors de la phase de croissance des bâtonnets (voir chapitre 6 ou [320]).

S'il s'avère que ces clusters présentent une aimantation rémanente et se comportent localement comme des objets ferromagnétiques, leur moment magnétique $\vec{\mu}_{\text{agg}}$ est décorrélié de l'axe d'anisotropie des bâtonnets, et l'on peut penser qu'ils s'orientent sous champ faible comme des moments permanents d'un ferrofluide. Il serait en particulier intéressant de savoir si le comportement ferromagnétiques de

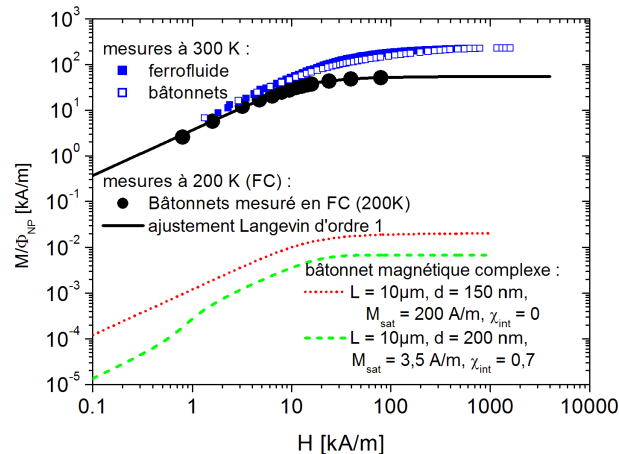


FIGURE 7.5 – Aimantation rémanente des bâtonnets de CoFe_2O_4 mesuré en FC à 200 K (ronds noirs), et comparée à l’aimantation à 300 K du ferrofluide (carrés pleins) et des bâtonnets (carrés évidés, décrit plus loin p. 228), et comparée également à l’aimantation rémanente déduite d’un modèle d’objets magnétiques complexes (équation 1.72 du S_1 p. 41) possédant un moment magnétique permanent parallèle à leur axe de symétrie, et une éventuelle susceptibilité interne χ_{int} . On voit que ce modèle est incompatible avec l’ordre de grandeur de l’aimantation rémanente mesurée en absolu.

ces clusters subsiste à champ H_{mes} fort, où ils contribueraient à limiter l’aimantation à saturation de l’échantillon.

Intéressons-nous donc maintenant à la courbe d’aimantation des suspensions de bâtonnets à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$).

1.3 Mesure de l’aimantation à température ambiante

L’aimantation de bâtonnets à base de maghémite et de ferrite de cobalt en suspension dans l’eau à $T_{\text{amb}} = 300 \text{ K}$, et observé sur une large gamme de champ, est reportée sur la figure 7.6, où elle est normalisée par la fraction volumique ϕ_{NP} en nanoparticules magnétiques dans les suspensions respectives.

Nous avons représenté sur ces courbes l’aimantation des échantillons mesurée en montée et en descente du champ appliqué, et l’on n’observe aucun cycle d’hystérésis. Celle-ci est donc totalement réversible. On remarque ensuite que l’aimantation à saturation des suspensions de bâtonnets des deux types coïncide avec celle des ferrofluides précurseurs, ce qui signifie que tous les moments magnétiques dipolaires dans les bâtonnets finissent par être totalement couplés au champ \vec{H} appliqué lorsque ce dernier est suffisamment fort ($H_{\text{sat}} \geq 1000 \text{ kA/m}$). Intéressons-nous tout-à-tour aux suspensions de bâtonnets à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, puis de CoFe_2O_4 .

Cas des bâtonnets de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Pour les bâtonnets de maghémite, on remarque sur la figure 7.6(a) une légère différence entre l’aimantation des bâtonnets et celle des nanoparticules libres (ferrofluide), avec à champ plus faible ($H \leq 400 \text{ kA/m}$) une aimantation des bâtonnets

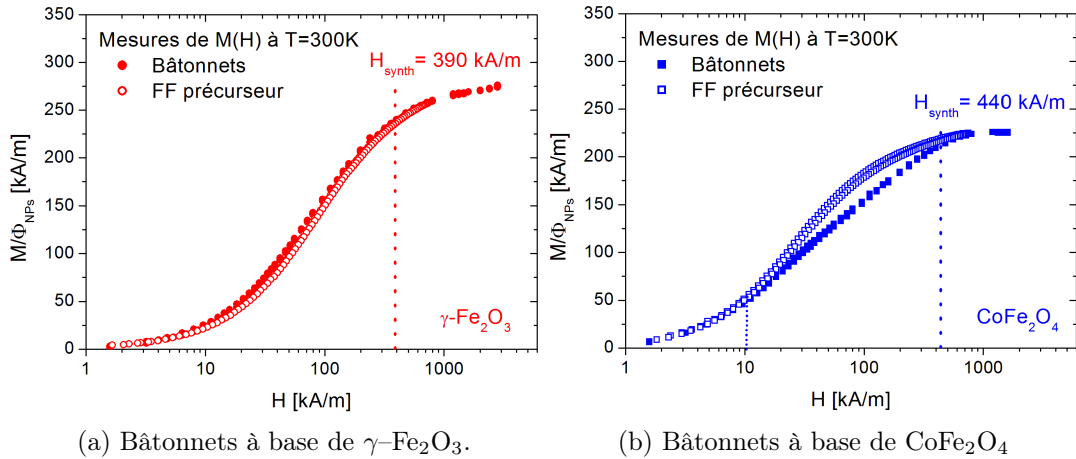


FIGURE 7.6 – Mesure de l’aimantation à 300 K de dispersions de bâtonnets composés (a) de NPM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (FF-S2S+PTEA_{11k}-b-PAM_{30k} $H_{\text{syn}} = 4880$ Oe) et (b) de NPM de CoFe_2O_4 (FF-S244+PTEA_{11k}-b-PAM_{30k} $H_{\text{syn}} = 5520$ Oe). Les courbes d’aimantation des ferrofluides précurseurs sont en symboles ouverts. Les pointillés verticaux indiquent les valeurs du champ H_{syn} des bâtonnets correspondants.

supérieure à celle des NPM libres (jusqu’à +13%). Ce point correspond à l’augmentation de la susceptibilité magnétique initiale dans les bâtonnets observée plus tôt, et interprétée comme due aux interactions magnétiques dipolaires entre les moments des NPM que l’on a fidèlement décrit par un modèle en champ moyen dans la section 1.1.

L’allure globale de la courbe d’aimantation des suspensions de bâtonnets suit celle d’une suspension de NPM libres (ferrofluide) et est en accord avec les propriétés de « dipôle mou » des nanoparticules de maghémite.

Cas des bâtonnets de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4)

L’aimantation des bâtonnets de ferrite de cobalt (CoFe_2O_4) sur la figure 7.6(b) présente en revanche une différence plus marquée avec celle des NPM libres. Jusqu’à une valeur de champ $H \leq 10$ kA/m et une aimantation $M/\phi_{\text{NP}} \leq 50$ kA/m, l’aimantation des bâtonnets semble suivre celle du ferrofluide précurseur. Entre 10 kA/m et 1000 kA/m, l’aimantation de la suspension de bâtonnets augmente plus lentement et reste en deçà de celle du ferrofluide précurseur. Enfin pour un champ $H \geq 1000$ kA/m l’aimantation de la dispersion de bâtonnets et celle du ferrofluide précurseur se rejoignent.

À la lumière des précédents résultats (susceptibilité, mesures en FC), nous pouvons tenter de discuter un scénario possible à l’origine de l’aimantation observée : À cause de l’importante énergie d’anisotropie E_a des grains ($\sim 55 k_B T$), les moments magnétiques des NPM de cobalt ne peuvent tourner sans entraîner mécaniquement la rotation des NPM dans notre gamme de champ. Les bâtonnets s’étant vraisemblablement formés de l’assemblage sous champ de proto-agrégats de NPM et de copolymères, les liaisons entre NPM et copolymères au sein d’un même proto-agrégat sont plus fortes qu’entre NPM appartenant à des proto-agrégats différents. En conséquence, l’orientation des proto-agrégats de NPM serait énergétiquement

moins coûteuse que celle des NPM en contact plus étroit. L'application d'un champ $H \leq 10$ kA/m contribuerait d'abord à orienter les proto-agrégats pour satisfaire les moments $\vec{\mu}_{\text{agg}}$ qu'ils portent, en entraînant l'alignement des bâtonnets. Lorsqu'un champ magnétique $H \geq 10$ kA/m est appliqué, les moments $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ portés par les particules commencent à s'orienter dans la direction du champ \vec{H} appliqué, mais cette fois en luttant contre une force élastique qui les retient.

Si l'on considère que localement l'aimantation d'une NPM dans un milieu est toujours liée à la balance d'énergie entre son énergie magnétique $\mu_0\mu_{\text{NP}}H$ qui tend à l'aligner et une énergie ($k_B T$, élastique, etc.) qui s'y oppose, alors on peut évaluer l'énergie élastique retenant les NPM dans les bâtonnets [325]. En comparant en effet le paramètre de Langevin $\xi_{\text{NP}} = \frac{\mu_0\mu_{\text{NP}}H}{k_B T}$ des particules dans les bâtonnets au paramètre de Langevin classique $\xi'_{\text{NP}} = \frac{\mu_0\mu_{\text{NP}}H'}{G(H')}$ des particules dans un ferrofluide, on peut considérer qu'à aimantation égale, on a localement pour chaque particule la relation suivante :

$$\frac{\mu_0\mu_{\text{NP}}H}{k_B T} = \frac{\mu_0\mu_{\text{NP}}H'}{G(H')} \quad (7.14)$$

$$\text{d'où} \quad \frac{G(H')}{k_B T} = \frac{H'}{H} \quad (7.15)$$

En comparant ainsi le rapport H'/H des courbes iso-aimantation de la figure 7.6(b), on peut évaluer l'allure de l'énergie élastique $G(H)$ impliquée dans le blocage de l'orientation des moments magnétiques $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ des NPM. Cette évaluation de $G(H)$ est reportée sur la figure 7.7

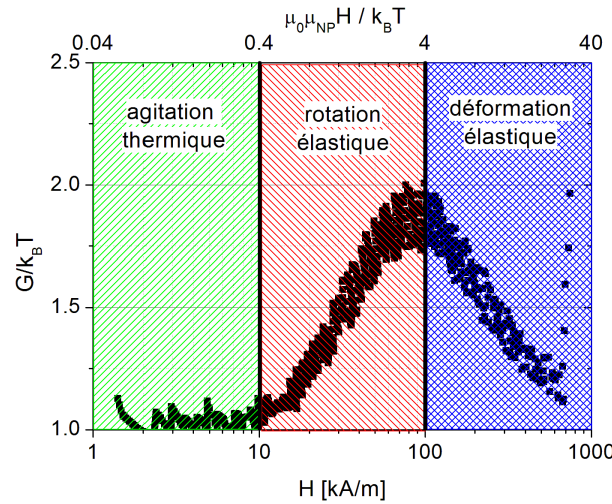


FIGURE 7.7 – Évaluation de l'énergie $G(H)$ s'opposant à l'orientation des moments magnétiques $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ des nanoparticules dans les bâtonnets, déterminée expérimentalement en supposant que localement, toutes les particules n'obéissent qu'à une loi de Langevin locale du type $\mathcal{L}_1(\xi)$, où $\xi = \mu_0\mu H/G$ et G est une énergie s'opposant à l'aimantation de la particule selon \vec{H} .

Sur cette figure, l'énergie $G(H)$ par nanoparticule présente trois régimes distincts : un premier où $G(H)$ est dominé par l'agitation thermique $k_B T$, un second

régime où une force de rappel supplémentaire apparaît et atteint $\sim 2 k_B T$ par nanoparticule, et un troisième où $G(H)$ diminue à nouveau vers $k_B T$. Une interprétation univoque de cette courbe reste délicate, mais nous pouvons toutefois proposer une possible interprétation des trois régimes observés :

1. Pour $H \leq 10$ kA/m, soit $\mu_0 \mu_{\text{NP}} H \leq 0,4 k_B T$, l'orientation des moments $\vec{\mu}_{\text{agg}}$ des proto-agrégats serait uniquement limitée par l'agitation thermique ;
2. Pour 10 kA/m $\leq H \leq 100$ kA/m, soit $0,4 k_B T \leq \mu_0 \mu_{\text{NP}} H \leq 4 k_B T$, l'orientation des moments individuels $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ des NPM entraînerait la rotation mécanique des NPM, à laquelle s'oppose une contrainte de torsion due à la matrice polymère intra-cluster ;
3. Pour 100 kA/m $\leq H \leq 1000$ kA/m, soit $4 k_B T \leq \mu_0 \mu_{\text{NP}} H \leq 40 k_B T$, l'orientation des moments individuels $\vec{\mu}_{\text{NP}}$ sous l'effet du champ entraîne d'une part des interactions magnétiques anisotropes entre NPM et d'autre part l'apparition d'un champ démagnétisant \vec{H}_d . Ces deux contraintes sont minimisées par une déformation prolate (dans le sens du champ) des clusters, favorisant ainsi l'orientation des particules dans le sens du champ \vec{H} appliqué. Notons que ce dernier phénomène est un mouvement collectif dominant à champ fort, et qui rappelle la déformation des gouttes de ferrofluides concentrées [326].

Après nous être intéressés aux propriétés magnétiques des suspensions de bâtonnets hybrides sous champ, nous nous intéressons dans la suite de ce chapitre aux propriétés magnéto-orientationnelles de ces bâtonnets. Nous ne considérerons alors que des bâtonnets paramagnétiques à base de maghémite.

2 Biréfringence statique des bâtonnets sous champ

Nous étudions ici deux suspensions de bâtonnets paramagnétiques à base de maghémite, préparés à des champs H_{syn} plus faible que ceux étudiés précédemment ($H_{\text{syn}} = 22$ kA/m et $45,4$ kA/m). La longueur moyenne des bâtonnets est donc plus petite, et estimée par observation en microscopie optique à environ $\exp\langle \ln L_{\text{rod}} \rangle \sim 5,8$ μm et $\exp\langle \ln L_{\text{rod}} \rangle \sim 8,5$ μm respectivement.

Les mesures de biréfringence $\Delta n_{\text{susp,bat}}(H)$ des dispersions de bâtonnets sont mesurées avec le dispositif décrit au chapitre 3 à la p. 96. Cette technique mesure la biréfringence en détectant un signal proportionnel à la transmission de la dispersion et au sinus du déphasage optique dû à $\Delta n_{\text{susp,bat}}(H)$:

$$I_{\text{bir,AC}} \propto \sqrt{t_{\parallel} t_{\perp}} \sin \left(\frac{2\pi \Delta n_{\text{susp,bat}}(H) e}{\lambda_0} \right) \quad (7.16)$$

Si le dichroïsme est négligé et si le signal $I_{\text{bir,AC}}$ présente un maximum, on peut alors décrire la biréfringence $\Delta n_{\text{susp,bat}}(H)$ directement par l'inversion du sinus avec la relation 3.58.

Les mesures peuvent être séparées en deux régimes :

- un premier sans hystérésis, régulier et stable colloïdalement ($H \leq 4$ kA/m, tracé sur la figure 7.8).
- un second très accidenté, compatible avec une agrégation sous champ ($H \geq 8$ kA/m) où l'on ne peut pas déduire la biréfringence spécifique des bâtonnets.

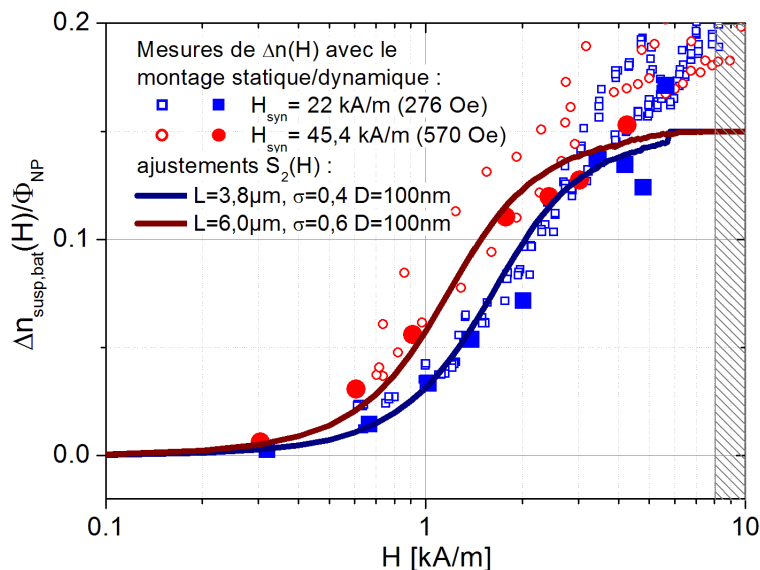


FIGURE 7.8 – Mesures de la biréfringence $\Delta n(H)/\phi_{\text{NP}}$ de suspensions de bâtonnets magnétiques. On peut ajuster le domaine à bas champ ($H \leq 4 \text{ kA/m}$) par un paramètre d'ordre $S_2(\zeta)$ associé à des bâtonnets paramagnétiques (équation 1.77 p. 42) et une biréfringence spécifique δn_{bat} , tandis qu'à champ plus élevé l'agrégation des bâtonnets entraîne une biréfringence supplémentaire analogue à un chaînage sous champ. On constate pour les plus grands bâtonnets une légère hystérèse même à champs plus faibles.

Si l'on se limite à la zone réversible à faible champ de la figure 7.8, on peut appliquer l'équation 1.59 (p. 38) pour évaluer le paramètre orientationnel $S_2(\zeta(H))$ des bâtonnets :

$$\Delta n_{\text{susp,bat}} = \phi_{\text{bat}} \delta n_{\text{bat}} S_2(H) \quad (7.17)$$

avec δn_{bat} la biréfringence spécifique des bâtonnets. Sur la figure 7.8, on a reporté $\Delta n_{\text{susp,bat}}/\phi_{\text{NP}} = (\delta n_{\text{bat}}/\phi_{\text{int}}) S_2(H)$. L'ajustement du $S_2(H)$ y est obtenu en utilisant le modèle de bâtonnets paramagnétiques (équation 1.77 p. 42), où le paramètre d'ordre s'écrit $S_2(H) = \Sigma_2(\zeta(H)/2)$ avec $\zeta(H)$ le paramètre de couplage paramagnétique introduit dans l'équation 1.32 p. 31. Pour ces ajustements, nous avons pris en compte la polydispersité des bâtonnets avec une distribution lognormale et pris pour susceptibilité magnétique interne $\chi_{\text{int}} = 0,7$, c'est-à-dire pour susceptibilité magnétique anisotrope des bâtonnets $\Delta\chi \approx 0,18$ dans la limite $a/b \rightarrow \infty$.

À partir de la valeur de $\delta n_{\text{bat}}/\phi_{\text{int}} \approx 0,15$ à $0,17$ déduite de cet ajustement, et de la fraction volumique $\phi_{\text{NP}} \sim 0,26 \pm 0,03$ estimée plus tôt, on peut évaluer la biréfringence spécifique des bâtonnets à environ $\delta n_{\text{bat}} \approx 0,65 \pm 0,10$. Comme les dispersions de bâtonnets sont très diluées ($\phi_{\text{bat}} \leq 10^{-3}$), on peut reprendre les relations 1.59, 1.61 et 1.62 p. 38, valables pour une dispersion stable d'objets anisotropes uniaxes quelconques, pour estimer δn_{bat} à la saturation. Pour un rapport d'aspect suffisamment important ($a/b \geq 20$), la biréfringence spécifique δn_{bat} s'exprime comme :

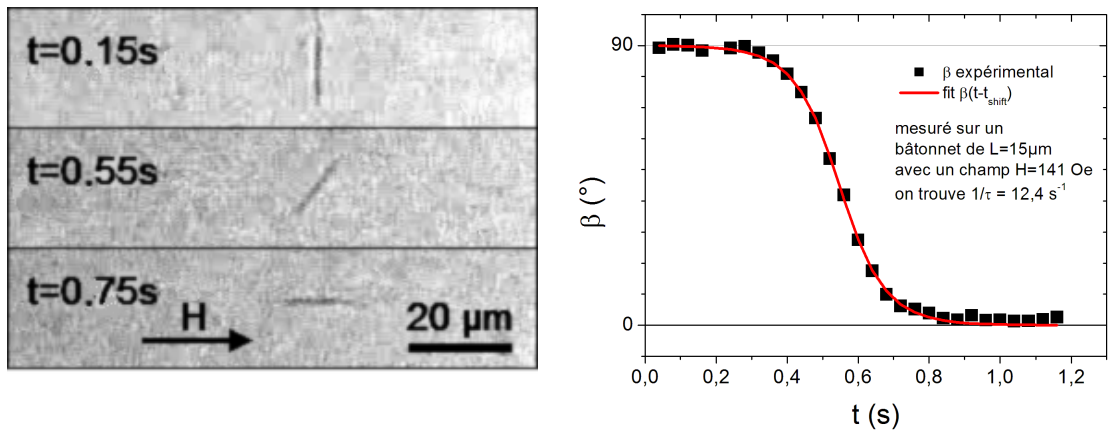
$$\delta n_{\text{bat}} = \frac{n_s}{2} \left[\frac{(n_{\text{int}}^2 - n_s^2)^2}{n_s^2(n_{\text{int}}^2 + n_s^2)} \right] \quad (7.18)$$

avec n_{int} l'indice optique du bâtonnet et n_s celui du solvant. La valeur $\delta n_{\text{bat}} \approx 0,65 \pm 0,10$ correspond à une indice interne du bâtonnet de $n_{\text{int}} = 2,30 \pm 0,10$.

3 Relaxation forcée de bâtonnets individuels

L'observation sous microscope optique de la relaxation d'un bâtonnet à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sous champ basculant permet une mesure directe du temps de relaxation τ , caractérisant les propriétés magnéto-orientationnelles des bâtonnets dispersés. Le modèle théorique de la relaxation dans cette géométrie a été décrit au chapitre 1 dans la section 3.6.

En pratique nous avons exploré la dynamique de réorientation de bâtonnets de longueur L_{rod} allant de 14 à 66 μm soumis à des champs magnétiques H allant de 2,3 kA/m à 23 kA/m (soit de 28 Oe à 280 Oe). La relaxation de ces bâtonnets à base de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est clairement de type paramagnétique, comme on peut le voir sur la figure 7.9. Son temps de relaxation sera donc noté τ_χ ci-après. Un exemple d'ajustement du modèle de relaxation d'un bâtonnet paramagnétique (équation 1.99) aux données expérimentales est présenté dans la figure 7.9(b). Une partie de ce travail a été publiée dans [311, 327].



(a) Séquence observée en microscopie optique

(b) Relaxation de $\beta(t)$ correspondante

FIGURE 7.9 – Exemple de relaxation d'orientation observée par microscopie optique en fonction du temps d'un bâtonnet magnétique sous l'effet d'un champ magnétique ($H = 11$ kA/m). L'amplitude de 90° entre les deux asymptotes (à $t = -\infty$ et $t = +\infty$) de la relaxation montre qu'elle est de type paramagnétique.

Le temps total nécessaire à la relaxation dépend évidemment de l'orientation initiale du bâtonnet vis-à-vis de celle du champ de réorientation (voir figure 7.10). Les valeurs du paramètre $k = 1/\tau_\chi$ mesurées sur un ensemble de bâtonnets de longueurs différentes et mesurées à des champs différents sont représentées en fonction de H/L_{rod} sur la figure 7.11(a), faisant apparaître en première approximation une courbe maîtresse en $(H/L_{\text{rod}})^2$.

La relation 1.105 prévoit ce type de comportement pour des bâtonnets paramagnétiques en considérant plusieurs hypothèses : d'abord, le volume magnétique V_M

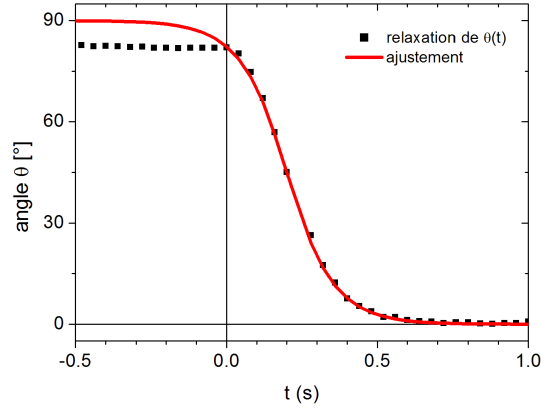


FIGURE 7.10 – Relaxation d’orientation d’un bâtonnet sous microscopie optique ($H = 18 \text{ kA/m}$ (226 Oe), $L = 38 \text{ }\mu\text{m}$) initialement orienté d’un angle $\theta(t = 0) \approx 82^\circ$ avant l’application du champ H . On voit que même une portion de courbe incomplète suffit à réaliser un ajustement de qualité et donc à définir proprement le temps de relaxation $\tau_\chi = 0,100 \pm 0,005 \text{ s}$.

et le volume hydrodynamique V_H des bâtonnets sont identiques, ce qui revient à négliger l’épaisseur de la couronne de polymère entourant le bâtonnet dans son rôle de friction avec le solvant ; ensuite, il faut garder à l’esprit que la constante de temps $1/\tau_\chi$ dépend d’après l’équation 1.105 du carré de $H D_{\text{rod}}/L_{\text{rod}}$ et dans une moindre mesure de la fonction $g(L_{\text{rod}}/D_{\text{rod}})$, or ce diamètre qui peut varier d’un bâtonnet à l’autre est difficile à mesurer en microscopie optique, puisqu’il est de l’ordre de 120 à 200 nm. Il est donc difficile de le prendre en compte dans la courbe maîtresse tracée en H/L_{rod} . Comme les bâtonnets les plus longs sont aussi susceptibles d’être les plus épais, un décalage vers le haut des courbes de $1/\tau_\chi$ pour les très longs bâtonnets est constaté sur la figure 7.11(a). Une courbe maîtresse prenant en compte la légère dépendance de la fonction $g(L_{\text{rod}}/D_{\text{rod}})$ avec L_{rod} améliore légèrement la superposition des différents résultats (figure 7.11(b)).

Un calcul impliquant la fonction $g(L/D)$ et postulant un diamètre moyen D_{rod} des bâtonnets entre 120 et 200 nm permet de calculer la valeur de $\Delta\chi^m$ et donc de χ_{int} dans les bâtonnets. Les résultats sont regroupés dans le tableau 7.2.

4 Relaxation forcée de biréfringence de bâtonnets

On réalise ici une expérience de relaxation de biréfringence, reproduisant la même relaxation des bâtonnets, mais cette fois au lieu d’analyser des relaxations d’objets individuels, on mesure le paramètre d’ordre orientationnel S_2 de l’ensemble de bâtonnets initialement désorientés.

Les avantages de cette technique sont multiples : elle ne nécessite pas de voir les bâtonnets et de les suivre individuellement, on peut donc a priori mesurer la dynamique de bâtonnets plus petits que ceux techniquement observables par microscopie optique ; ensuite c’est une mesure d’ensemble moyennée sur la distribution de taille des bâtonnets ; enfin elle fait intervenir le même phénomène physique et donc un temps caractéristique $\bar{\tau}_\chi$ de relaxation, comparable à celui observé en microscopie

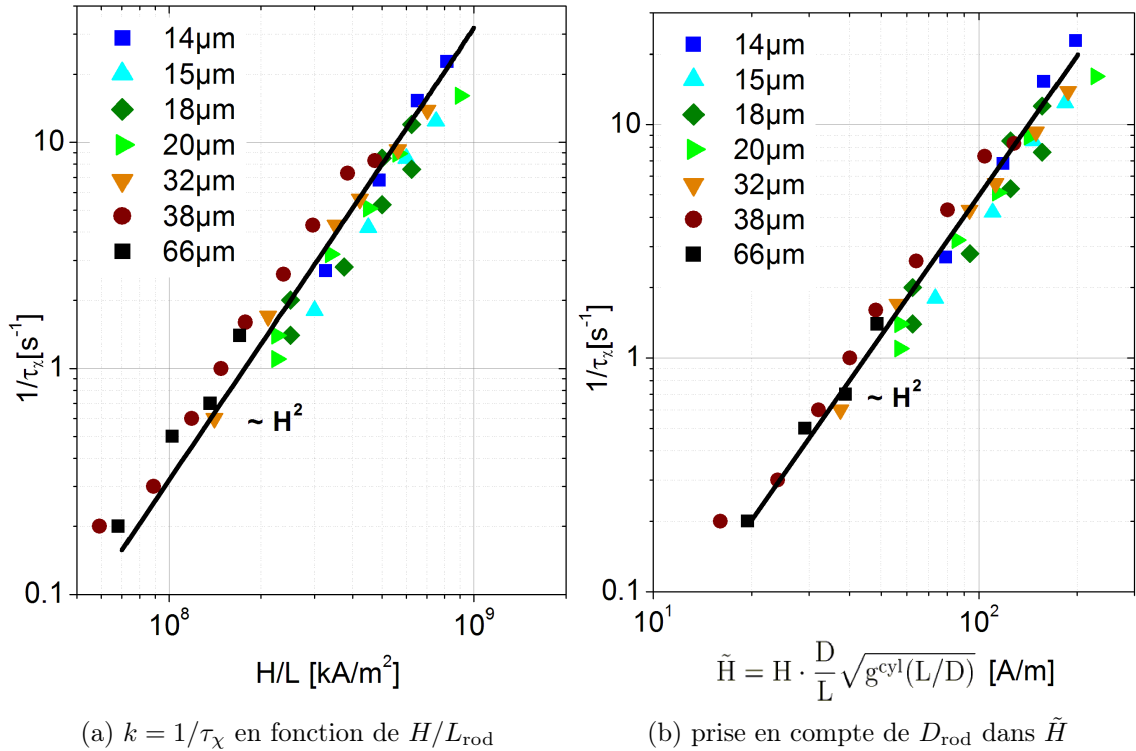


FIGURE 7.11 – Courbes maîtresses représentant $k = 1/\tau_\chi$ (a) en fonction de H/L_{rod} ou (b) en fonction de \tilde{H} , obtenue en microscopie optique à partir de bâtonnets de différentes longueurs L_{rod} relaxant sous l’application d’un champ H de différentes valeurs ($2,3 \text{ kA/m} \leq H \leq 23 \text{ kA/m}$, soit $28 \text{ Oe} \leq H \leq 280 \text{ Oe}$). La droite est un guide pour l’œil et indique un comportement en $(H/L_{\text{rod}})^2$ (à titre de comparaison, nous avons calé la droite en (a) au niveau du fit de la figure 7.13). Le champ magnétique renormalisé \tilde{H} est défini comme $\tilde{H} = H \cdot \frac{D_{\text{rod}}}{L_{\text{rod}}} \sqrt{g^{\text{cyl}}(L_{\text{rod}}/D_{\text{rod}})}$, où la fonction $g^{\text{cyl}}(x)$ est définie dans l’annexe A p. 255.

optique, mais moyenné sur la distribution de taille des bâtonnets.

Pour relier la dynamique orientationnelle $\theta(t)$ d’un bâtonnet au paramètre d’ordre quadrupolaire $S_2(t)$ d’une assemblée de bâtonnets, nous avons intégré la contribution au $S_2(t)$ de chaque bâtonnet ($= [3 \cos^2 \theta(t) - 1]/2$) en partant d’une distribution isotrope à $t = 0$, et s’alignant chacun avec le champ appliqué à $t \geq 0$ en suivant la dynamique de relaxation précisée dans l’équation 1.99 p. 47.

La mesure du temps caractéristique $\bar{\tau}_\chi$ devient alors possible par une mesure du temps de relaxation du paramètre $S_2(t)$, proportionnel en première approximation à la biréfringence $\Delta n(t)$ de la suspension.

Nous calculons le paramètre $S_2(t)$ à partir d’une forme dérivée de l’équation 1.99 pour une assemblée de bâtonnets paramagnétiques initialement désorientés, à l’aide de l’intégrale suivante (dans le cas de bâtonnets monodisperses en taille soumis à

Modèle	D_{rod} (nm)	$\Delta\chi^m$	χ_{int}	ϕ_{int}
ell	120	0,508	1,29	26%
cyl	120	0,394	1,11	23%
ell	150	0,339	1,01	21%
cyl	150	0,264	0,872	19%
ell	180	0,243	0,83	18%
cyl	180	0,192	0,72	16%
ell	200	0,201	0,74	16%
cyl	200	0,159	0,65	14,5%

TABLE 7.2 – Estimation de la susceptibilité magnétique anisotrope $\Delta\chi^m$ puis celle de χ_{int} , pour différentes valeurs de D_{rod} , et analysés avec deux modèles différents de la fonction $g(L/D)$ (ellipsoïdal et cylindrique, voir annexe A). La fraction volumique ϕ_{int} est évaluée à partir d’une moyenne entre les modèles champ moyen d’ordre 1 et 2 avec $\bar{\gamma}/\phi = 11,5$ (équations 7.10 et 7.11).

un champ élevé) :

$$S_2(t) = \int_0^{\pi/2} \frac{3 \cos^2 \theta(t) - 1}{2} \sin \theta_0 \, d\theta_0 \quad (7.19)$$

$$\theta(t) = \arctan [\tan \theta_0 \cdot \exp(-t/\tau_\chi)] \quad (7.20)$$

La relaxation du $S_2(t)$ vers 1 calculée par 7.19 pour une dispersion monodisperse de bâtonnets et pour une dispersion polydisperse sont reportés sur la figure 7.12(a). Ces relaxations sont comparées à des exponentielles compressées. On voit que que la polydispersité de la dispersion distord la relaxation de $S_2(t)$ en rapprochant sa forme de celle d’une exponentielle simple. Le rapport entre les deux temps est d’environ $\tau_{\text{fit}}/\bar{\tau}_\chi \approx 1,7 \pm 0,05$ pour une distribution lognormale de largeur $\sigma = 0,32$.

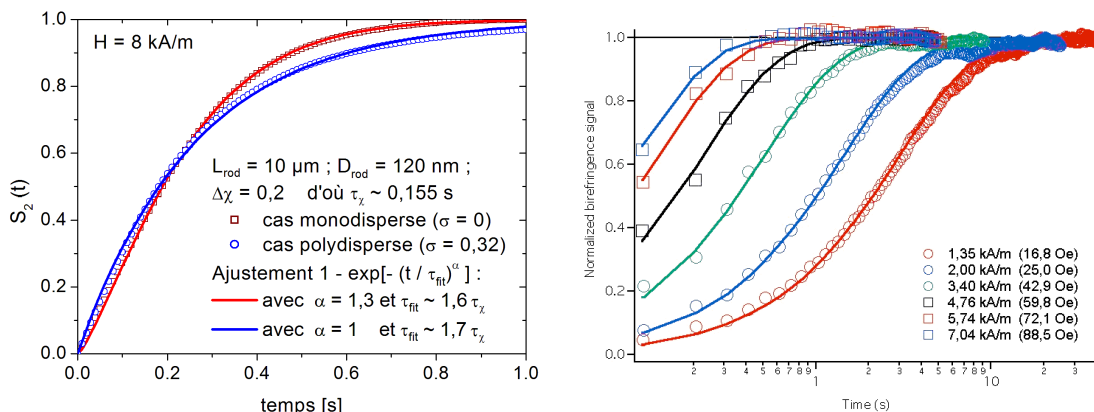
Ce modèle ne tient pas compte du mouvement brownien des bâtonnets réels, négligeable pour l’essentiel lorsque le champ est suffisamment élevé. Toutefois, à proximité des orientations d’équilibre stable ($\theta_0 = 0$) et instable ($\theta_0 = \pi/2$), les fluctuations browniennes d’énergie $k_B T$ ne sont plus insignifiantes comparées au couple magnétique $\vec{\Gamma}_M = \mu_0 \vec{\mu} \times \vec{H}$ tant que l’écart en angle est inférieur à $\Delta\theta$ définit par :

$$\Delta\theta = A \sin \sqrt{\frac{2k_B T}{\mu_0 \Delta\chi V_M H^2}} = A \sin \sqrt{\frac{2}{\zeta(H)}} \quad (7.21)$$

$$\text{et alors } k_B T \geq \frac{1}{2} \mu_0 \Delta\chi V_M H^2 \sin^2 \theta \quad \text{seulement pour } \begin{cases} \theta \geq \frac{\pi}{2} - \Delta\theta \\ \theta \leq \Delta\theta \end{cases} \quad (7.22)$$

Cela se manifeste en pratique par une relaxation anticipée des bâtonnets en équilibre instable ($\theta_0 \approx \pi/2$) pour lesquels le temps de relaxation est une combinaison du temps magnétique $\tau_{\text{mag}}^{\text{rot}}$ et du temps brownien $\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}}$ (cf. équations 3.77, 3.80 et 3.81 p. 107) car le seul temps magnétique non-brownien diverge à $\theta_0 = \pi/2$. Le même raisonnement devrait causer un ralentissement de la relaxation à proximité de $\theta = 0$, bien que l’on y soit beaucoup moins sensible expérimentalement. Le temps caractéristique de relaxation de bâtonnets réels est donc rigoureusement inférieur ou égal

au temps ainsi mesuré. À mesure que l'on considère des bâtonnets de grande dimension ou que l'on utilise des champs magnétiques importants, cet effet pourra être en première approximation négligé compte tenu du nombre restreint de bâtonnets initialement orienté avec $\pi/2 - \theta_0 < \Delta\theta(H, V_M)$ qui sont concernés par cet effet.



(a) Paramètre d'ordre $S_2(t)$ calculé et ajustement en exponentielle compressée décroissante de temps caractéristique τ_{fit} (pour $\sigma = 0$ et $\sigma = 0,32$).

(b) Relaxation de biréfringence normalisée d'une suspension de bâtonnets ($\exp\langle \ln L_{\text{rod}} \rangle = 8,45 \text{ }\mu\text{m}$) à différentes valeurs de H et ajustées par des exponentielles simples (à paraître dans [328]).

FIGURE 7.12 – Relaxation du paramètre d'orientation $S_2(t)$ vers $S_2 = 1$ modélisée par l'équation 7.19 et observée expérimentalement par mesure de biréfringence. On trouve une exponentielle simple pour une polydispersité lognormale des bâtonnets caractérisée par $\sigma = 0,32$. Le temps de relaxation associé est alors $\tau_{\text{fit}} \approx 1,7\tau_\chi$.

Nous avons mesurés la relaxation de biréfringence forcée sur différentes suspensions de bâtonnets ayant des distributions de taille différentes. La relaxation a été dans un premier temps ajustée avec une exponentielle décroissante, de temps caractéristique $1/\tau_{\text{bir}}$.

En raison de l'existence d'un facteur $\approx 1,7 \pm 0,03$ entre le temps de relaxation mesuré par microscopie optique, nous avons reporté sur la figure 7.13 les valeurs de $1,7/\tau_{\text{bir}}$ et celles de $1/\tau_\chi$ observées en microscopie.

On observe un très bon accord entre les résultats issus des deux méthodes, en particulier à rapport H/L_{rod} élevé. C'est aussi le signe que le diamètre D_{rod} des bâtonnets est relativement constant, ce qui explique la courbe maîtresse ainsi obtenue sans la connaissance de D_{rod} .

À plus faible rapport H/L_{rod} , on constate un plateau en $1/\tau_{\text{bir}}$ qui est la signature du temps brownien de relaxation, de type $1/\tau_{\text{bir}} = 1/\tau_{\text{mag}}^{\text{rot}} + 1/\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}}$ (cf. relation 3.81). Une analyse plus approfondie révèle que la hauteur du plateau en $1/\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}}$ correspond à une taille de bâtonnet plus petite que prévue pour les suspensions considérée :

- pour les bâtonnets de taille $\exp\langle \ln L \rangle = 5,84 \text{ }\mu\text{m}$, le $\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}}$ permettant le fit est associé à $L_{\text{rod}} = 2,3 \text{ }\mu\text{m}$.
- pour les bâtonnets de taille $\exp\langle \ln L \rangle = 8,91 \text{ }\mu\text{m}$, le $\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}}$ permettant le fit est associé à $L_{\text{rod}} = 4,0 \text{ }\mu\text{m}$.

La polydispersité des bâtonnets est probablement la meilleure explication de

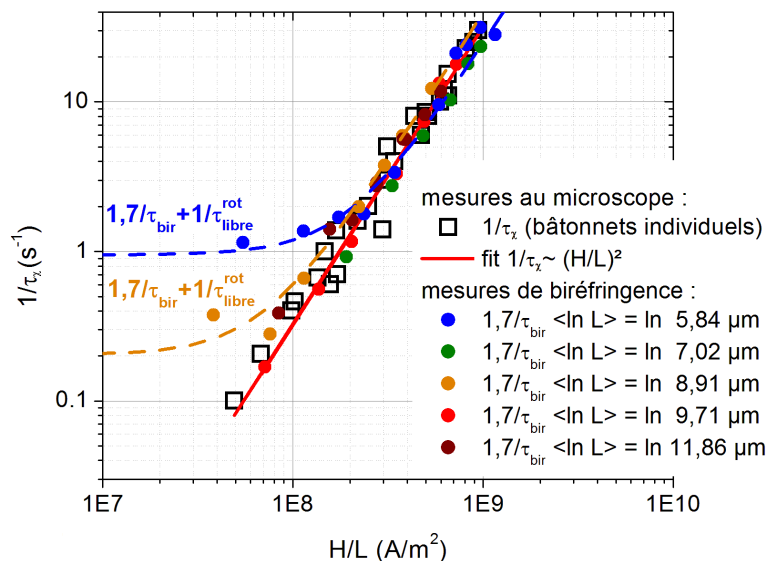


FIGURE 7.13 – Comparaison de $1/\tau$ mesuré en relaxation forcée à champ faibles ($H \leq 7 \text{ kA/m}$, soit 80 Oe) par les deux outils : par des mesures de $1/\tau_\chi$ à partir de $\theta(t)$ sur des bâtonnets uniques en microscopie optique (ronds noirs) et par la mesure de $1,7/\tau_{\text{bir}}$ à partir de la biréfringence magnéto-induite $\Delta n(t)$ de bâtonnets en suspension.

ce plateau brownien « trop haut » de $1/\tau_{\text{bir}}$, via un artefact lors de la mesure : Pour les champs très faibles, le pulse de champ magnétique appliqué n'est pas assez long pour induire l'orientation de toutes les populations de bâtonnets, et seules les plus petites ont le temps de s'orienter. Ainsi la biréfringence ne sature pas tout à fait, et une mauvaise évaluation du niveau asymptotique de $\Delta n(t \rightarrow \infty)$ mènera à une évaluation minorée de τ_{bir} , et donc une majoration de $1/\tau_{\text{bir}}$. Lorsque l'on descend en champ, si la population des plus petits bâtonnets a atteint son régime de relaxation brownienne alors que les autres bâtonnets en sont encore loin, le temps de relaxation τ_{bir} des petites n'augmentera plus, et le temps caractéristique mesuré n'augmentera plus significativement. On verra donc apparaître prématurément un « pseudo-plateau » en $1/\tau_{\text{bir}}$.

Finalement, on voit sur la figure 7.13 que les résultats des deux techniques se superposent, aux barres d'erreurs près. Puisque l'on trouve une courbe maîtresse commune aux mesures de biréfringence et de relaxation de bâtonnets individuels, à l'incertitude près sur le diamètre D_{rod} , les évaluations de $\Delta\chi$, χ_{int} et ϕ_{int} du tableau 7.2 p. 236 restent inchangées. Cette comparaison valide la possibilité de mesurer le temps caractéristique par l'une ou l'autre méthode. Néanmoins, la mesure du temps caractéristique de bâtonnets de très faible dimension fera apparaître dans $1/\tau_{\text{bir}}$ une combinaison du temps $1/\tau_{\text{mag}}$ et de $\tau_{\text{libre}}^{\text{rot}}$, si l'on ne travaille pas à champ magnétique H suffisamment élevé : $H \geq 3\sqrt{\frac{k_B T}{\mu_0 \Delta\chi^m L_{\text{rod}} D_{\text{rod}}^2}}$. Cette gêne reste cependant restreinte aux champs très faibles : pour $L_{\text{rod}} = 10 \mu\text{m}$, un champ $H \geq 1 \text{ kA/m}$ (13 Oe) suffit ; pour $L_{\text{rod}} = 1 \mu\text{m}$, on aurait $H \geq 3 \text{ kA/m}$ (35 Oe), ce qui est tout à fait accessible sur un montage à bas champ.

5 Relaxation de bâtonnets en champ tournant

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la dynamique de bâtonnets paramagnétiques dans un champ magnétique tournant à la pulsation ω est régie par un seul paramètre $\omega_{c,\chi}$ (que nous appellerons ω_c par la suite) relié aux propriétés magnéto-orientationnelles du bâtonnet (donc à τ_χ) et correspondant au changement de régime entre une rotation synchrone du bâtonnet et une rotation asynchrone saccadée. Nous allons décrire successivement les façons de mesurer le paramètre ω_c puis décrire plus en détail la dynamique asynchrone du bâtonnet en champ tournant, observé sous microscope optique.

5.1 La transition entre régimes synchrone et asynchrone

Une première méthode pour déterminer ω_c consiste à mesurer directement la pulsation au-dessus de laquelle la rotation du bâtonnet décroche. Cette méthode présente l'inconvénient de ne pas permettre une détermination immédiate de ω_c , mais nécessite un encadrement $[\omega_1 < \omega_c < \omega_2]$. Si cet encadrement peut être en théorie aussi précis que souhaité, les conditions expérimentales ne s'y prêtent pas. Au cours de l'expérience, le bâtonnet est susceptible de se déplacer dans la cellule, de se rapprocher des parois par sédimentation et de s'y adsorber, ou de se rapprocher d'autres bâtonnets en rotation et d'interagir hydrodynamiquement avec eux, modifiant le couple visqueux d'une mesure à l'autre et donc ω_c . De plus, la transition de rotation uniforme à saccadée nécessite un temps long d'observation, ce qui ne rend pas pratique une détermination de ω_c par encadrements successifs de plus en plus fins. Nous avons donc déterminé ω_c autrement, tout en vérifiant que nos déterminations sont cohérentes avec l'observation de changement de ce régime.

5.2 Le régime synchrone $\omega < \omega_c$

Une deuxième méthode plus précise pour déterminer ω_c consiste à mesurer dans le régime synchrone le déphasage β_0 entre le champ appliqué \vec{H} et l'orientation $\theta(t)$ du bâtonnet, en la reliant à ω_c via la relation 1.122.

La mesure de β_0 nécessite de connaître à chaque instant l'orientation du champ magnétique \vec{H} agissant sur le bâtonnet. Nous l'avons déterminé en relevant sur chaque image la valeur de l'intensité du courant électrique alimentant les deux paires de bobines magnétiques perpendiculaires deux-à-deux. Un exemple de rotation d'un bâtonnet en régime linéaire est illustré sur la figure 7.14.

5.3 Le régime asynchrone $\omega > \omega_c$

Le régime asynchrone consiste en un mouvement saccadé de « back-and-forth », au cours duquel le bâtonnet tourne alternativement dans un sens puis dans l'autre. Ce mouvement est illustré en détail sur la figure 7.15. On y voit le bâtonnet tourner dans le sens du champ lorsque celui-ci le précède d'un angle $0 < \beta(t) < \pi/2$ [π] (bandes vertes), puis dans le sens opposé lorsque $0 > \beta(t) > -\pi/2$ [π] (bandes oranges). On remarque que la période de ces oscillations peut fluctuer légèrement,

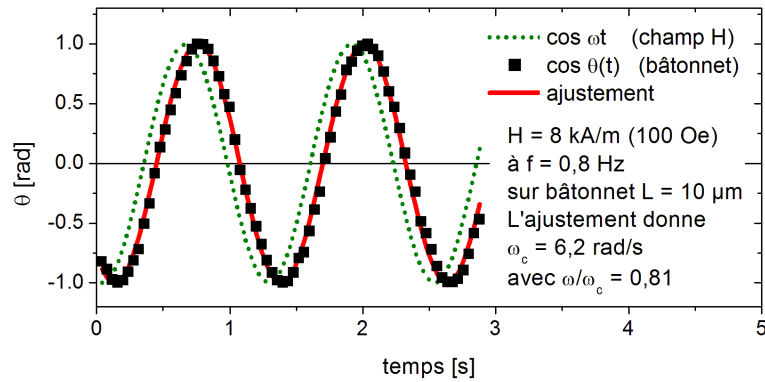


FIGURE 7.14 – Évolution de $\cos \theta(t)$ d'un bâtonnet paramagnétique de $L = 10 \mu\text{m}$ pour un champ de 8 kA/m (100 Oe) à $f = 0,8 \text{ Hz}$, en dessous du seuil $\omega_c = 6,2 \text{ rad/s}$ ($\omega/\omega_c = 0,81$).

mais que les extrema passent toujours par les courbes $\theta_{H_{\parallel}}$ (en rouge) et $\theta_{H_{\perp}}$ (en bleu), ce qui est lié au fait que l'inertie du bâtonnet est négligeable.

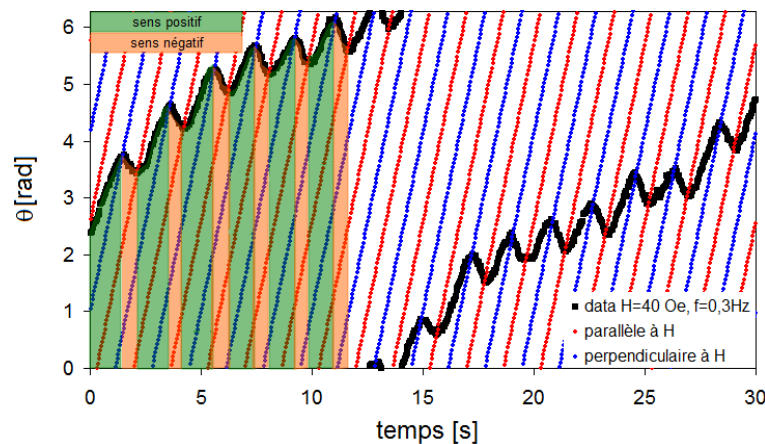


FIGURE 7.15 – Évolution de l'orientation $\theta(t)$ d'un bâtonnet paramagnétique au cours du temps ($L \sim 14 \mu\text{m}$) représenté en radian, modulo $[2\pi]$, pour un champ de $3,2 \text{ kA/m}$ (40 Oe) tournant à $0,3 \text{ Hz}$. Les lignes obliques représentent en rouge l'orientation du vecteur directeur $\pm \vec{n}_{\parallel}$ parallèle à \vec{H} et en bleu $\pm \vec{n}_{\perp}$ perpendiculaire à \vec{H} . Le bâtonnet tend à se rapprocher de la direction du champ en tournant dans le sens du champ (en vert) ou opposé au champ (en orange), en suivant la direction du champ avec lequel il forme un angle $\beta = \omega t - \theta$ tel que $|\beta| < \pi/2$.

L'évolution de l'angle $\theta(t)$ est représentée sur la figure 7.16 pour un bâtonnet de longueur $L = 10 \mu\text{m}$ soumis à un champ magnétique circulaire de $H = 8 \text{ kA/m}$ (100 Oe) de pulsation ω variable. Les données expérimentales sont très bien reproduites par le modèle théorique décrit par les formules 1.124 et 1.125 pour le régime $\omega < \omega_c$, en utilisant ω_c comme unique paramètre ajustable. On remarque que l'évaluation de ω_c pour une intensité de champ H donnée est sensiblement la même lorsque l'on varie la pulsation ω du champ circulaire appliqué, ce qui veut dire que

ω_c peut être mesuré assez précisément quelque soit la pulsation ω du champ.

Notons aussi que la mesure de ω_c dans le régime asynchrone ne nécessite pas de connaître l'orientation du champ, ce qui est un avantage supplémentaire. Au contraire, la position des extrêma de $\theta(t)$ permet même de remonter à l'orientation θ_H (modulo π) du champ \vec{H} .

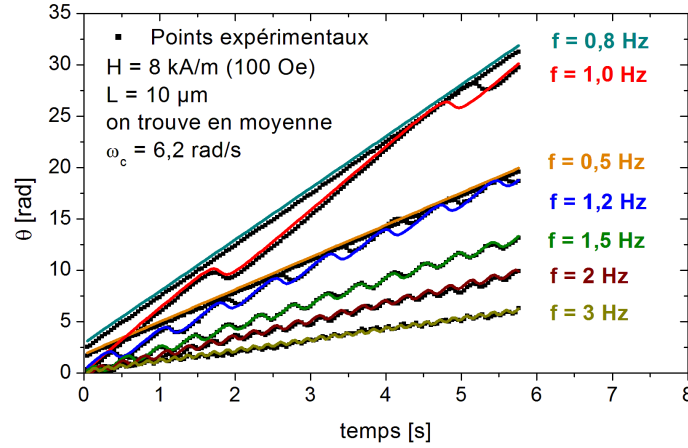


FIGURE 7.16 – Évolution de l'orientation $\theta(t)$ d'un bâtonnet paramagnétique ($L = 10 \mu\text{m}$) pour un champ de $H = 8 \text{ kA/m}$ (100 Oe) à différentes fréquences (0,5 - 0,8 - 1 - 1,2 - 1,5 - 1,8 - 2 - 3 - 4 et 5 Hz). On en déduit $\omega_c \sim 6,2 \text{ rad/s}$. On montre en outre que la vitesse de rotation maximale du bâtonnet est atteinte pour $\omega = \omega_c$, soit $f = 1 \text{ Hz}$.

5.4 La vitesse angulaire moyenne $\bar{\Omega}$ en régime asynchrone

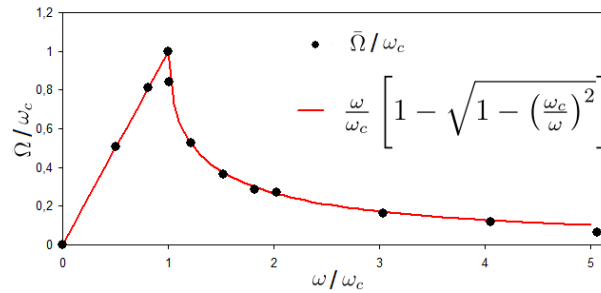


FIGURE 7.17 – Vitesse angulaire moyenne $\bar{\Omega} = \langle \dot{\theta} \rangle_{t \gg 1/\omega}$ renormalisée par $\omega_c = 6,2 \text{ rad/s}$ d'un bâtonnet paramagnétique ($L = 10 \mu\text{m}$) dans un champ magnétique tournant de $H = 8 \text{ kA/m}$ (100 Oe) à différentes fréquences. L'ajustement est obtenu pour $\omega > \omega_c$ avec l'expression $\bar{\Omega} = \omega \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_c}{\omega}\right)^2} \right]$.

On remarque que le temps que le bâtonnet passe à tourner dans le sens positif est plus long que dans l'autre sens (sur la figure 7.15 les bandes vertes sont plus larges que les oranges), ce qui justifie que le bâtonnet tourne en moyenne dans le sens du

champ. Définissons la vitesse angulaire moyenne du bâtonnet comme $\bar{\Omega} = \langle \dot{\theta} \rangle_{T \gg 1/\omega_c}$, avec une moyenne prise sur un temps T long devant $1/\omega_c$. On voit qu'à mesure que l'on augmente ω , $\bar{\Omega}$ augmente avant la transition ($\bar{\Omega} = \omega$ pour $\omega < \omega_c$), puis diminue brutalement au-delà, ce qui est illustré sur la figure 7.16 par la pente moyenne de $\theta(t)$, maximale pour $\omega = \omega_c$.

En mesurant $\bar{\Omega}$ pour différentes valeurs de ω , on trouve que la vitesse angulaire moyenne mesurée est à nouveau bien prédite par le modèle, comme le montre la figure 7.17 où l'on a adimensionné $\bar{\Omega}$ et ω par ω_c .

5.5 L'évolution de ω_c en fonction du champ H

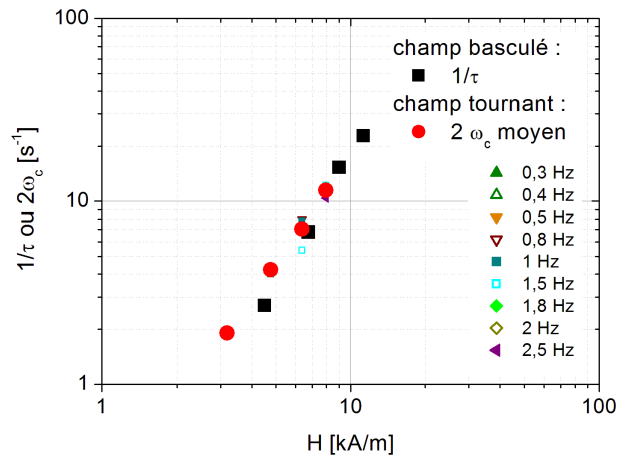


FIGURE 7.18 – Représentation de $k = 1/\tau_\chi$ (mesuré en champ pulsé) et de $2\omega_c$ (mesuré en champ tournant) sur un même graphique en fonction de l'intensité du champ H . On trouve un comportement en H^2 (cf. guide pour l'œil), en accord avec le modèle du bâtonnet paramagnétique.

Pour des bâtonnets paramagnétiques, ω_c doit varier comme H^2 , d'après la relation 1.121. C'est effectivement ce que l'on mesure en explorant l'effet de champ magnétique de $H = 1,6$ kA/m à 8 kA/m (20 Oe à 100 Oe) en champ tournant.

La valeur de ω_c déterminée à différentes valeurs de H et de ω sur un seul et même bâtonnet a été résumé sur la figure 7.18, où le comportement en H^2 est bien mis en évidence.

Sur la figure 7.19, nous avons représenté l'évolution temporelle de $\theta(t)$ d'un même bâtonnet dans deux situations différentes (H et ω différents) en fonction du temps adimensionné par ω . On remarque que pour un choix de deux valeurs de champs telles que $(H_1/H_2)^2 \sim 0,16$ et de deux valeurs de fréquences telles que $f_1/f_2 \sim 0,167$, on obtient un comportement $\theta(\omega t)$ similaire.

5.6 L'effet de l'ellipticité du champ magnétique appliqué

Le montage expérimental utilisé pour fournir un champ magnétique circulaire s'est avéré plus tard présenter une légère ellipticité, telle que $r = H_{\min}/H_{\max} = 0,875$, soit ($e \approx 0,48$).

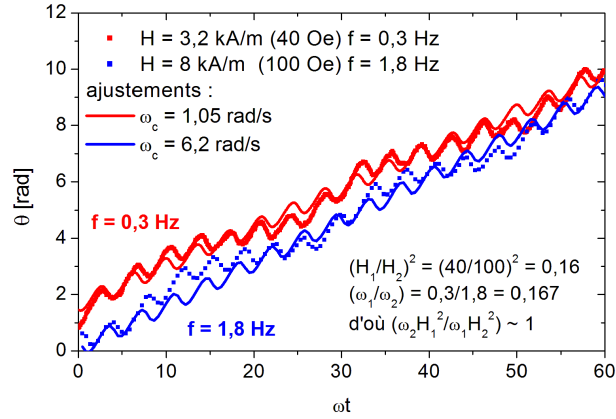


FIGURE 7.19 – Évolution de l'orientation $\theta(t)$ d'un bâtonnet paramagnétique ($L = 14 \mu\text{m}$) pour un champ de $3,2 \text{ kA/m}$ (40 Oe) à $f = 0,3 \text{ Hz}$ et pour un champ de 8 kA/m (100 Oe) à $1,6 \text{ Hz}$, représenté en fonction du temps normalisé par ω .

L'effet de l'ellipticité du champ est discutée dans [233]. Il apparaît ainsi des paliers où la rotation du bâtonnet ralenti, correspondant aux directions où le champ magnétique y est légèrement plus intense. On remarque cet effet sur la figure 7.20, principalement lorsque ω est grand devant ω_c .

Pour cette faible excentricité, on peut écrire :

$$\vec{H}_{\text{ell}} = \begin{pmatrix} (H_0 + \Delta H) \cos \omega t \\ (H_0 - \Delta H) \sin \omega t \\ 0 \end{pmatrix} \quad H_{\text{ell}}^2(\omega t) = H_0^2 + \Delta H^2 + 2H_0\Delta H \cos 2\omega t \quad (7.23)$$

L'équation différentielle en θ s'écrit alors pour $\Delta H/H$ faible :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\mu_0 \Delta \chi V_M H_{\text{ell}}^2(\omega t)}{2f_\eta} \sin 2(\theta - \omega t) \quad (7.24)$$

Pour prendre en compte l'excentricité du champ, G. Helgesen *et al.* [234] ont récrit cette équation comme la somme de deux couples :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\mu_0 \Delta \chi V_M H_{\text{max}}^2}{2f_\eta} r \sin 2(\theta - \omega t) - (1 - r) \sin 2\theta \quad (7.25)$$

$$= \Gamma_{\text{circ}}(r) + \Gamma_{\text{ani}}(1 - r, \theta) \quad (7.26)$$

où $\Gamma_{\text{circ}}(r)$ est un couple induit par un champ effectif circulaire d'intensité $H = H_{\text{max}}\sqrt{r} \approx H_0$ et $\Gamma_{\text{bar}}(1 - r, \theta)$ est un couple dû à l'existence d'une barrière d'énergie $U_{\text{bar}}(\theta) \propto -\frac{(1-r)}{2} \cos(2\theta)$.

Nous avons procédé à une simulation de Runge-Kutta d'ordre 4 [233] de l'équation 7.27 prenant en compte un champ magnétique elliptique tel que $\Delta H/H_0 = 0,067$. Cette expression est quant-à-elle valable quel que soit r car elle tient compte de l'influence de l'ellipticité sur l'orientation de la résultante du champ $\vec{H} = \vec{H}_0 + \Delta \vec{H}$ par $\omega_{\text{app}} t = \arctan(r \tan \omega t)$. On a alors :

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega_c [\cos^2 \omega t + r^2 \sin^2 \omega t] \sin [2(\arctan(r \tan \omega t) - \theta(t))] \quad (7.27)$$

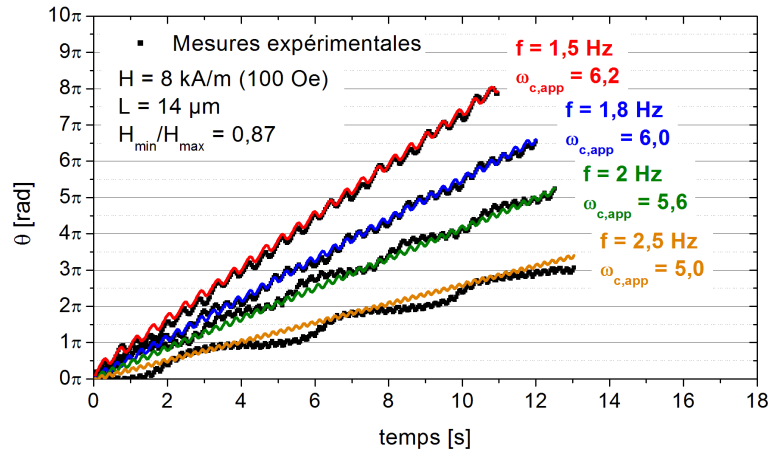
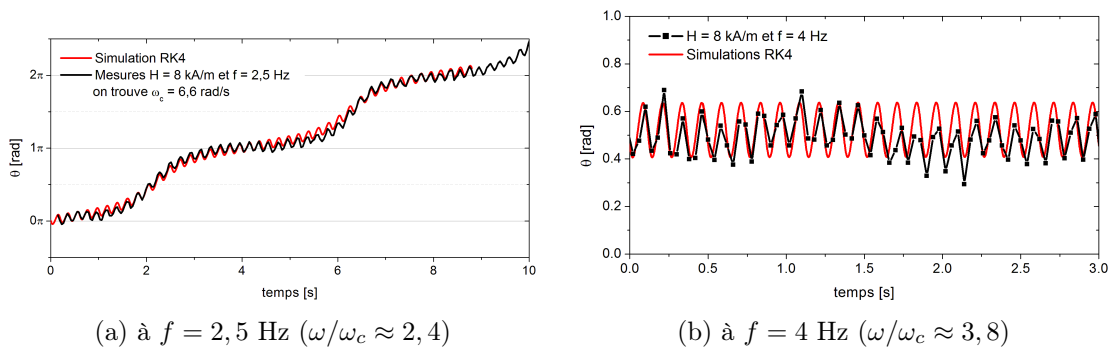


FIGURE 7.20 – Champ légèrement elliptique de $8 \pm 0,56$ kA/m (100 ± 7 Oe) à $f = 1,5 - 1,8 - 2$ et $2,5$ Hz. Notons les sur-oscillations de $\theta(t)$ à chaque multiple de π . Les courbes d’ajustements ne prennent pas en compte l’ellipticité du champ, ce qui explique les décalages des $\omega_{c,app}$ apparents.

La figure 7.21(a) montre l’exemple d’un ajustement des simulations³ aux données expérimentales, toujours avec ω_c comme unique paramètre ajustable. La pulsation critique ω_c^{ell} à partir de laquelle apparaît la rotation asynchrone dans un champ elliptique est alors plus basse que dans le cas du champ polarisé circulairement, et suit d’après [234] une loi empirique pour $0,5 \leq r \leq 1$ du type :

$$\omega_c^{ell} = \omega_c \left(2r - \frac{r^2 + 1}{2} \right) \approx 0,862 \omega_c \quad \text{pour } r = 0,87 \quad (7.28)$$



(a) à $f = 2,5$ Hz ($\omega/\omega_c \approx 2,4$)

(b) à $f = 4$ Hz ($\omega/\omega_c \approx 3,8$)

FIGURE 7.21 – Cas d’un bâtonnet soumis à un champ magnétique elliptique de $8 \pm 0,56$ kA/m (100 ± 7 Oe). L’ajustement par une simulation de Runge-Kutta d’ordre 4 permet de déterminer $\omega_c \sim 6,60$ rad/s.

Enfin, lorsque la fréquence ω dépasse un second seuil, noté $\omega_{c,bloc}^{ell}$, le bâtonnet est piégé et oscille autour de la direction parallèle à H_{max} . Toujours d’après [234], cette seconde pulsation critique suit une loi empirique pour $0,5 \leq r \leq 1$ du type :

$$\omega_{c,bloc}^{ell} = \omega_c \frac{r}{(1-r)(3-r)} \approx 3,14 \omega_c \quad \text{pour } r = 0,87 \quad (7.29)$$

3. Le pas de la simulation Δt est pris à $\Delta t = 10^{-3}$ s.

Les simulations de Runge-Kutta d'ordre 4 nous permettent également de retrouver un tel comportement pour décrire nos observations (cf. 7.21(b)). Lorsque le bâtonnet oscille dans ce troisième régime, sa vitesse angulaire moyenne $\bar{\Omega}$ est nécessairement nulle.

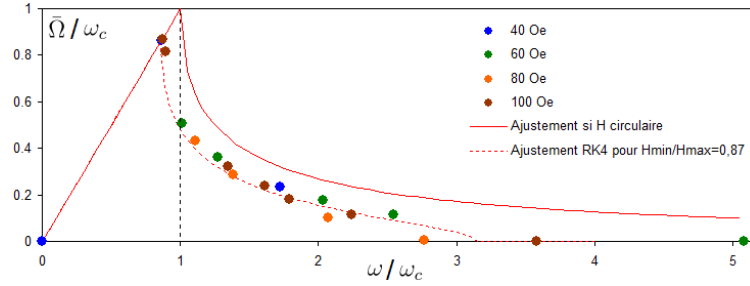


FIGURE 7.22 – Vitesse angulaire moyenne $\bar{\Omega}$ dans le cas d'un champ magnétique elliptique ($H_{\min}/H_{\max} = 0,87$) mesurés expérimentalement à différentes valeurs de H et ω , sur un bâtonnet de $L = 14 \mu\text{m}$. L'ajustement pour le champ elliptique est déterminé par une simulation de Runge-Kutta d'ordre 4.

5.7 Représentation des trois régimes de rotation en champ tournant

Nous utilisons ici une représentation polaire ($t, \theta(t)$) pour représenter les différents régimes de rotation des bâtonnets en champ tournant, identique à celle proposée par G. Helgesen *et al.* [233].

Sur la figure 7.23 nous avons une représentation polaire de la rotation d'un bâtonnet dans un champ tournant polarisé circulairement. On y distingue à partir de $f = 1$ Hz l'apparition progressive des décrochages du bâtonnet caractéristique du régime asynchrone « simple ». La polarisation étant circulaire, les décrochements sont régulièrement répartis le long des spirales d'Archimède. Ces mêmes spirales se brouillent ensuite à plus haute fréquence.

Sur la figure 7.24 nous avons porté dans la même représentation polaire, la dynamique de rotation d'un bâtonnet dans un champ magnétique tournant polarisé elliptiquement. La polarisation elliptique introduit une anisotropie des décrochements particulièrement visibles à $f = 2$ Hz.

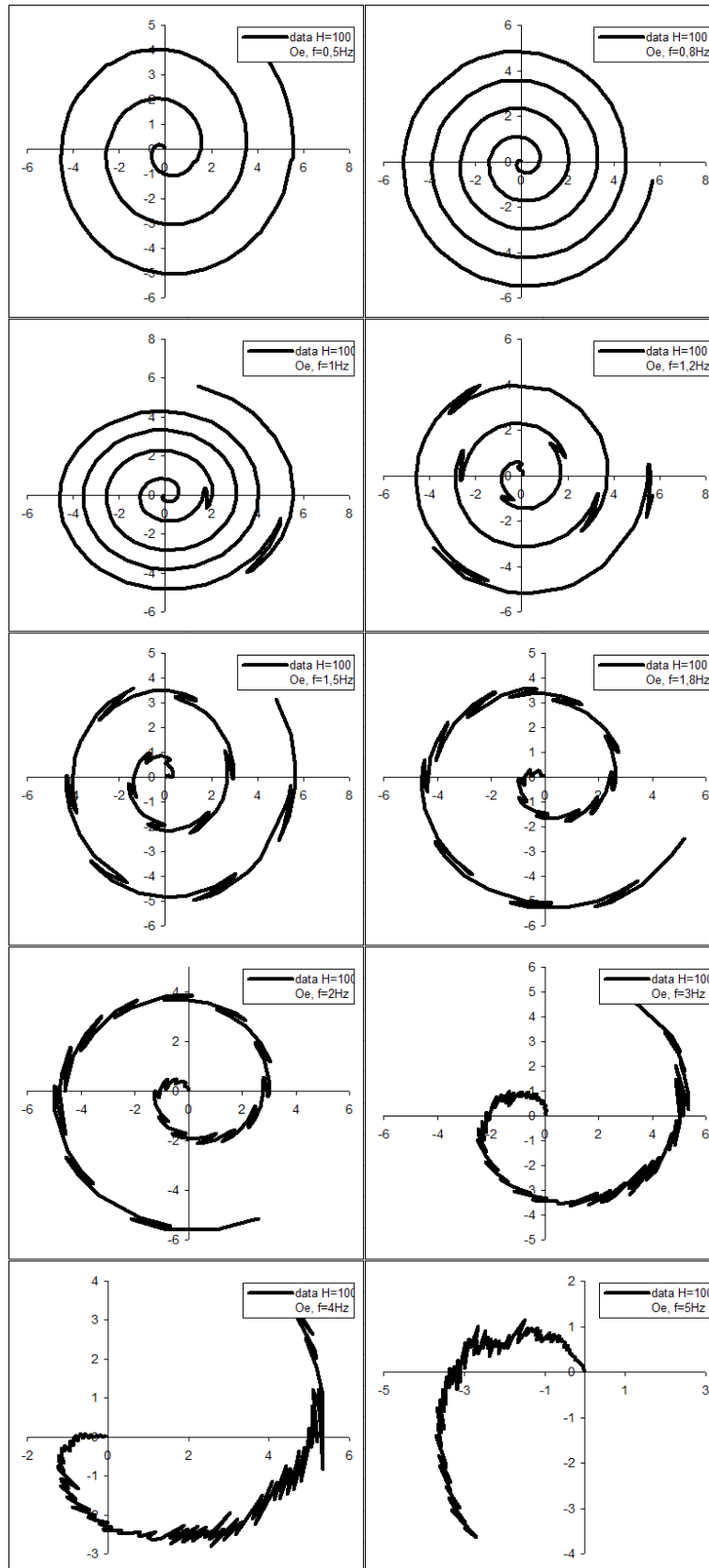


FIGURE 7.23 – Représentation polaire de l’angle $\theta(t)$ au cours du temps (radialement) d’un bâtonnet paramagnétique ($L = 10 \mu m$) dans un champ magnétique circulaire de 8 kA/m (100 Oe) à différentes fréquences.

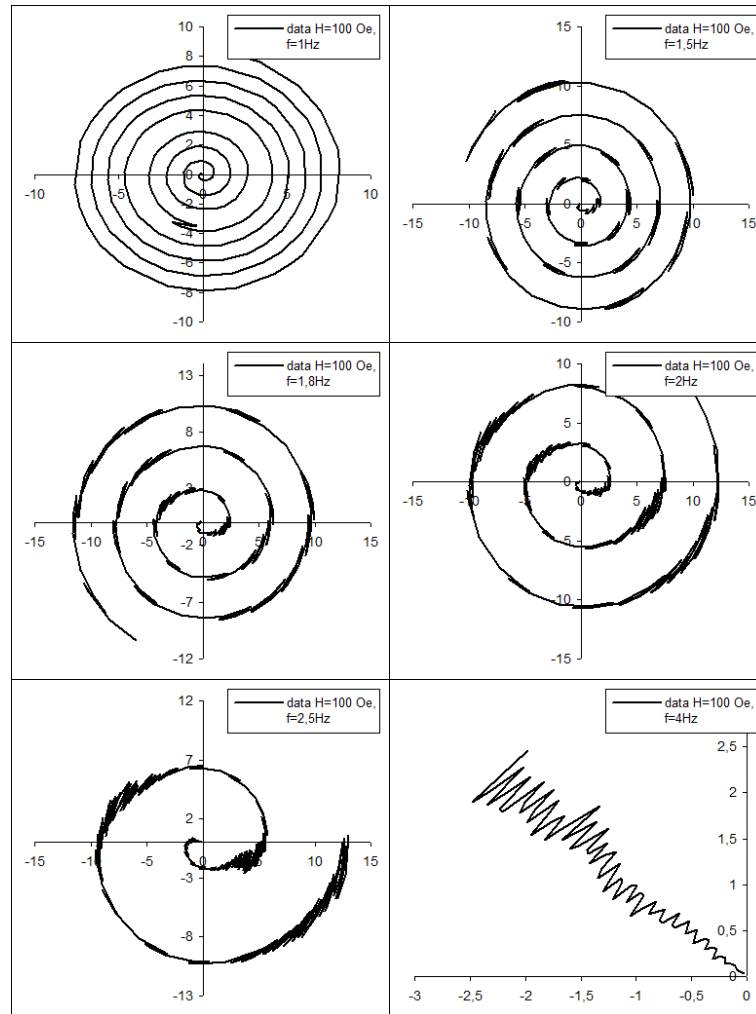


FIGURE 7.24 – Représentation polaire de l’angle $\theta(t)$ au cours du temps (radialement) d’un bâtonnet paramagnétique ($L = 14 \mu\text{m}$) dans un champ magnétique elliptique de $8 \pm 0,56 \text{ kA/m}$ ($100 \pm 7 \text{ Oe}$) à différentes fréquences. On note l’apparition de décrochements plus fréquents dans la direction $y = -x$ correspondant au champ H_{max} lorsqu’on augmente f , jusqu’au blocage de $\theta(t)$ autour d’une position θ_0 fixe. À 4 Hz, le mouvement du bâtonnet est localisé.

6 Perspectives et applications

Les bâtonnets magnétiques étudiées ici par différentes techniques nous ont révélé leurs fortes propriétés magnétiques et magnéto-orientationnelles ouvrant la voie à de nombreuses applications intéressantes, en microrhéologie dans l’étude des fluides complexes ou des milieux intracellulaires, ou comme actuateurs dans des circuits microfluidiques.

En microrhéologie, l’utilisation d’une sonde micrométrique immergée dans un fluide permet de mesurer les propriétés rhéologiques de ce fluide par deux méthodes indépendantes, reliées par le *théorème fluctuation-dissipation* (FDT) lorsque le mi-

lieu est ergodique à l'équilibre thermodynamique. La sonde est soit soumise au seul mouvement brownien soit à une force extérieure, à l'aide d'un champ magnétique dans le cas de nos bâtonnets. Dans la première situation, les degrés de liberté translationnels et rotationnels de la sonde sont animés de fluctuations dont l'énergie est $\frac{1}{2}k_B T$. Dans la seconde, à l'aide d'une force ou d'un couple appliqué à la sonde, on fournit à un degré de liberté particulier une énergie supérieure à $\frac{1}{2}k_B T$, que le fluide tente de ramener à $\frac{1}{2}k_B T$ en dissipant de l'énergie, ce qui limite la mobilité de celle-ci. Cette dissipation d'énergie est à l'origine de la viscosité ressentie par la sonde. Pour les fluides visco-élastiques, l'application d'une contrainte périodique oscillante permet d'accéder aux propriétés rhéologiques complexes du fluide, dont les fluides maxwelliens représentent un système modèle [66]. La vérification du théorème fluctuation-dissipation permet alors au moyen de relations de Einstein généralisée (GER) de valider l'état d'équilibre thermodynamique du système. Une mesure de fluctuation $\Delta r^2(\omega)$ permet alors de déduire le module visco-élastique complexe $G(\omega)$ du fluide. Dans le cas simple des fluides visqueux newtoniens, cette relation est réduite à son expression simple de Stokes-Einstein et nous permet de déduire la viscosité η du fluide à partir du temps de relaxation brownien τ_B du degré de liberté considéré, ce qui est à la base des mesures de DLS et de relaxation de biréfringence magnéto-induite.

Dans les systèmes non-ergodiques hors d'équilibre, le théorème fluctuation dissipation n'est plus vérifié et la mesure des grandeurs de fluctuation et de dissipation apportent deux informations complémentaires. C'est cette approche qui est exploitée dans l'utilisation de relations de Einstein généralisées modifiées, étendues à des systèmes faiblement hors d'équilibre [329], où une température effective $T_{\text{eff}}(\omega)$ relie la puissance spectrale des fluctuations $\langle \Delta r^2(\omega) \rangle$ à la mobilité complexe $\mu(\omega)$ de la sonde.

Cette approche a permis l'étude de systèmes physiques complexes hors d'équilibre tels que les verres colloïdaux de laponite par B. Abou et al. [330, 331], où la sonde utilisée était une bille micrométrique tantôt soumise aux seules fluctuations, tantôt manipulée par pince optique.

Un autre exemple est l'étude récente de la violation du théorème fluctuation-dissipation dans le milieu intracellulaire [65] à l'aide d'une sonde magnétique formée de l'alignement sous champ de chaînes de deux à cinq phagosomes (des poches denses de NPM phagocytées), observée d'une part en fluctuation, d'autre part en champ magnétique oscillant (figure 7.25). Des chaînes de longueurs différentes ont permis de mettre en évidence des hétérogénéités spatiales intracellulaire. Nos bâtonnets magnétiques pourront de la même façon servir à sonder les caractéristiques rhéologiques et thermodynamique de milieux hors-équilibres, sous réserve d'une bonne compatibilité physico-chimique avec le milieu à sonder.

La figure 7.26 illustre comment un de nos bâtonnets, de taille suffisamment petite, peut être incorporé in vitro à l'intérieur d'une cellule vivante cible (J.-F. Berret, laboratoire MSC)

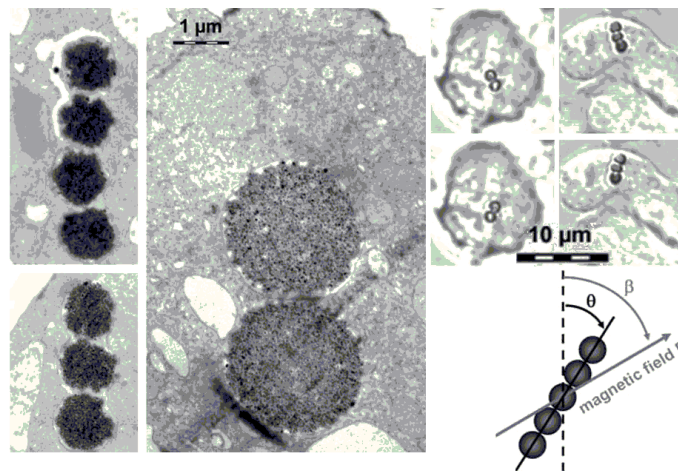


FIGURE 7.25 – Phagosomes magnétiques observés sous microscopie optique et utilisés comme sonde microrhéologique du milieu intracellulaire (tiré de [65]).

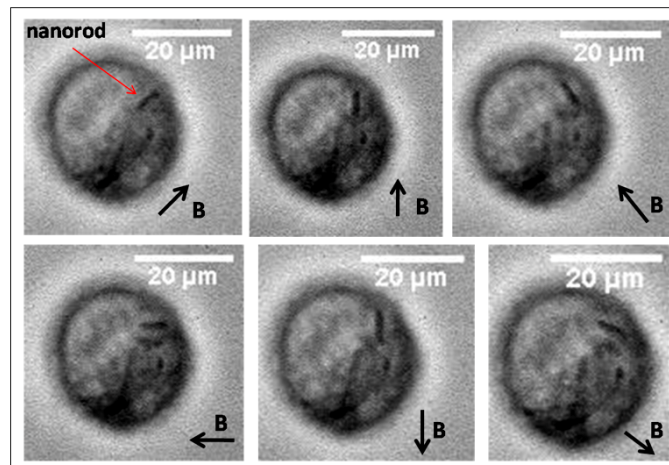


FIGURE 7.26 – Séquences d’images illustrant l’utilisation d’un de nos bâtonnets magnétiques dans le cytoplasme cellulaire comme microsonde rhéologique locale (réalisé par J.F. Berret, laboratoire MSC).

Chapitre 8

Conclusion générale

Cette thèse avait pour objectif d'étudier quelques voies d'auto-organisation des NPM permettant de former des agrégats magnétiques de taille et de forme contrôlée. Dans ce but, nous avons exploré les trois principales directions identifiées au début de ce travail : l'auto-assemblage de NPM seules contrôlé par le potentiel d'interaction inter-particules ; le co-assemblage de NPM et de copolymère partiellement adsorbant suivant un processus rapide, en limitant l'agrégation des espèces grâce au polymère non-adsorbant ; et le co-assemblage progressif des mêmes espèces, en écrantant dans un premier temps les interactions attractives entre espèces lors de leur mélange pour les rétablir progressivement.

Au cours de ce travail, nous avons eu recours à différentes techniques expérimentales pour comprendre ce que chacune des voies explorées nous apportent. Les propriétés structurales des échantillons ont été principalement sondées par diffusion de rayonnements statiques (lumière, rayons X, neutrons) et par observation directe (microscopie optique et électronique). La diffusion dynamique de la lumière et la relaxation de biréfringence magnéto-induite nous ont fourni l'estimation des tailles hydrodynamiques des objets sub-microniques en suspension. Enfin les propriétés magnétiques et magnéto-orientationnelles des échantillons sont examinées sous champ par des mesures d'aimantation (SQUID), de biréfringence statique et dynamique, et par des observations en microscopie optique en champ variable.

Nous avons vu au chapitre 4 comment l'on pouvait induire la formation de clusters de NPM simplement en contrôlant le potentiel d'interaction de paire des particules, à partir du pH et de la force ionique I_{ion} de la solution. Ces clusters de NPM présentent une structure fractale de dimension associée $d_F \approx 2$, compatible avec un processus de croissance de type RLCA, quelle que soit la taille des NPM utilisées et la nature des oxydes. Nous avons par contre mis en évidence une évolution de la taille de ces clusters avec le vieillissement des échantillons, et nous avons cherché à relier leur temps caractéristique d'évolution τ_w , allant de quelques heures à quelques mois, à la hauteur de la barrière de potentiel à franchir pour établir des connexions entre particules au contact. Le modèle proposé sur-estime ce temps caractéristique τ_w pour des forces ioniques faibles et suggère que la barrière de potentiel entre proto-clusters est plus faible qu'entre NPM. Une transition sol-gel de ces échantillons est observée au bout d'un temps $t_w \sim 5 \tau_w$, menant à un gel macroscopiquement homogène au-delà d'une échelle de quelques microns, soit de l'ordre de 10 fois la taille des clusters mis en évidence par DXPA, indiquant l'existence d'une organisation à deux

échelles. La confrontation de ces observations à quelques scénarios de référence de la transition sol-gel nous ont conduit à considérer ces gels comme étant probablement liés à une transition de percolation de ces clusters RLCA, suivie de leur blocage cinétique (transition vitreuse). Un moyen de tester cette hypothèse serait à l'avenir de préparer des échantillons beaucoup moins concentrés en NPM ($\phi_{\text{NP}} \leq 10^{-3}$), et de vérifier si le même processus de percolation se manifeste, via une transition sol-gel faisant intervenir des clusters plus gros et moins nombreux.

Nous nous sommes ensuite intéressé à la mise au point d'objets hybrides de taille finie à base de NPM et de copolymères diblocs partiellement adsorbants, en étudiant d'abord dans le chapitre 5 les objets obtenus par réaction spontanée lors du mélange de ces deux espèces. Nous avons pour cela utilisé des NPM de maghémite citratées chargées négativement et des copolymères de PTEA-PAM de masse moléculaires variables, et chargés positivement. Les objets formés ont une structure de type cœur-couronne. Ils sont d'autant plus gros que la longueur des blocs adsorbants est grande, et le cœur de ces objets est d'autant plus petit que la longueur des blocs non-adsorbants est grande, ce qui rappelle les modèles de micelles de polymères [29]. Nous avons montré par biréfringence magnéto-induite que ces objets étaient magnéto-orientables, et déduit de leur temps de désorientation à la coupure du champ appliqué un volume hydrodynamique comparable aux mesures de diffusion dynamique de la lumière. Le rapport de NPM et de copolymère pour lequel toutes les espèces réagissent est très proche du rapport de compensation de charge déduit de la connaissance des charges structurelles portées par les espèces. Des interactions électrostatiques entre le PTEA et le citrate libre en solution ont été mises en évidence par diffusion de la lumière, de même que des interactions attractives non-électrostatiques entre PAM et NPM ont été indirectement observées par DXPA avec le copolymère PTEA-PAM 2k-60k, à des rapports non-stœchiométriques en excès de NPM. De telles interactions ont été observées dans la littérature entre NPM de maghémite et homopolymère de PAM [178, 318] et seraient dues à des liaisons hydrogène entre le PAM et les groupements hydroxyl =OH de la surface de la maghémite et du citrate lié.

Les objets préparés par cette voie présentent en outre une importante polydispersité. Nous l'expliquons par la nature brutale du protocole expérimental, où le temps de réaction des espèces est court devant leur temps de diffusion dans l'échantillon, pour deux raisons : d'abord parce que la réaction des espèces démarre avant l'uniformisation de la concentration des espèces dans le milieu réactionnel, entraînant l'existence d'importants gradients ; ensuite parce que la faible force ionique du milieu augmente l'énergie libre des connexions entre espèces, facilitant la multiplication des sites de nucléation des agrégats, et empêche une réorganisation des connexions entre NPM. La présence de la couronne de PAM autour de chacun des agrégats assure alors une répulsion stabilisatrice entre ceux-ci.

Un autre protocole expérimental de complexation de NPM et de ces mêmes copolymères a été étudié au chapitre 6, dans lequel nous procédons en deux temps : d'abord nous préparons nos réactifs à haute force ionique, ce qui permet de les mélanger en une « solution dormante » homogène et stable colloïdalement, où toutes les espèces sont dissociées. Ensuite, en abaissant progressivement la force ionique du milieu, par dialyse ou par dilution, nous rétablissons progressivement les interactions attractives entre NPM et copolymères. Nous montrons qu'en deçà d'une force ionique

d'environ $I_{\text{ion}} = 0,39$ M, les NPM et des copolymères s'assemblent en des objets sphériques formés d'un noyau dense de NPM ($d_F \approx 2,8$ et ϕ_{int}) d'environ 180 nm de diamètre et entouré d'une couronne de polymère de PAM assurant en solution une répulsion suffisante entre objets voisins. La structure dense de ces agrégats laisse penser à un mécanisme de croissance interdisant les connexions agrégat-agrégat et favorisant les connexions agrégat-nanoparticule. Nous attribuons cette sélectivité au PAM en surface des proto-agrégats : une répulsion stérique maintient à distance deux objets recouverts de PAM, tandis qu'entre une NPM et un objet recouvert de PAM, des liaisons hydrogène favorables entre ces espèces autorisent l'approche des NPM sur la surface de ces objets. L'approche sélective des NPM à la surface des proto-agrégats, et leur complexation en surface avec les chaînes de copolymère encore libres, mèneraient ainsi à la croissance régulière d'agrégats denses.

L'application d'un champ magnétique statique $H \geq 20$ kA/m lors de la synthèse de tels agrégats hybrides conduit à la réalisation de bâtonnets magnétiques d'environ 10 à 20 μm de long et de 100 nm à 150 nm de diamètre. Des mesures de DXPA sur des bâtonnets à base de maghémite ont montré que la structure de ces objets était anisotrope sous champ, et présentait une anisotropie de plus en plus marquée à champ fort ($20 \text{ kA/m} \leq H \leq 240 \text{ kA/m}$), alors que les bâtonnets s'alignent parfaitement pour des champs $H \leq 8$ kA/m. Nous avons cherché à relier cette anisotropie interne à la déformation sous champ de proto-agrégats anisotropes intra-bâtonnets dont l'orientation moyenne est celle mémorisée lors de la synthèse des bâtonnets.

La caractérisation des propriétés magnétiques et magnéto-orientationnelles de ces bâtonnets a fait l'objet du chapitre 7. Les mesures d'aimantation sur des suspensions de bâtonnets à base de maghémite et de ferrite de cobalt, réalisées à température ambiante ou suite à un gel sous champ, a permis de montrer que les bâtonnets présentent un comportement paramagnétique en champ faible. Nous avons trouvé que l'aimantation des bâtonnets à base de maghémite est assimilable à celle d'un ferrofluide concentré. La susceptibilité initiale mesurée à température ambiante est ajustée par un modèle d'aimantation en champ moyen et indique une fraction volumique d'environ $\phi_{\text{int}} = 26\%$ ($\pm 3\%$), et donc une susceptibilité interne $\chi_{\text{int}} \approx 0,7$ dans les bâtonnets. Pour ces mêmes bâtonnets, un gel sous champ très intense (80 kA/m et 800 kA/m) entraîne une augmentation de la susceptibilité magnétique de l'échantillon, compatible avec une orientation ou une déformation du milieu interne des bâtonnets. L'aimantation des bâtonnets à base de ferrite de cobalt montre en revanche l'existence de moments magnétiques rémanents dans les bâtonnets. Nous avons confronté ces résultats à un modèle d'aimantation rémanente d'objets magnétiques présentant à la fois un moment magnétique permanent et induit, mais le champ de saturation de l'aimantation rémanente observée et son intensité absolue sont incompatibles avec les tailles de bâtonnets considérés. Nous avons donc proposé l'existence d'amas de particules porteurs de moments magnétiques rémanents au sein des bâtonnets, et suggère que ces moments magnétiques rémanents ne soient pas solidaires de l'axe de symétrie des bâtonnets. Compte tenu du processus de croissance de ces bâtonnets, ces amas seraient identifiables aux proto-agrégats dont l'agrégation sous champ a conduit à la formation de ces bâtonnets [320].

Les propriétés magnéto-orientationnelles de bâtonnets à base de nanoparticules de maghémite sont ensuite sondées par des mesures statiques et dynamiques ob-

servées par biréfringence magnéto-optique ou par microscopie optique. Les relaxations de bâtonnets individuels, observée en microscopie optique, et la relaxation collective de bâtonnets, observée en biréfringence magnéto-induite, ont été confrontées, validant l'utilisation de chacune des deux techniques pour la détermination du $\Delta\chi$ des bâtonnets. La dynamique des bâtonnets en champ circulaire et elliptique, explorée ensuite, démontre ensuite l'existence d'une transition de rotation synchrone-asynchrone pouvant également être utilisée pour déterminer le paramètre $\Delta\chi$. L'observation de ces différents régimes de rotation est employée pour illustrer le comportement des bâtonnets comme sondes micro-rhéologiques, ou encore comme micro-mélangeurs.

Les trois différentes voies de synthèse d'agrégats de nanoparticules magnétiques que nous avons examinées ouvrent des perspectives fondamentales et appliquées dans différents domaines :

- Nos travaux sur les clusters de NPM natives s'insèrent dans l'étude de la transition sol-gel et du diagramme de stabilité des ferrofluides magnétiques. Des mesures en diffusion de rayonnements résolues en temps permettraient d'accéder à la fonction d'auto-corrélation de ces systèmes et renseigneraient sur la nature non-ergodique des gels thixotropes formés.
- Les clusters hybrides de NPM et de copolymères PTEA-PAM préparés par synthèse rapide présentent des applications comme agents de contraste en IRM [6], et ouvrent des possibilités de réaliser des nœuds magnétiques pouvant permettre de réaliser des gels de P(NIPAM) magnéto-thermo-sensibles.
- Les agrégats hybrides de NPM et de copolymère PTEA-PAM préparés par synthèse progressive en dilution ou en dialyse, en présence ou non d'un champ magnétique, ouvre des possibilités très diverses, comme nous l'avons vu, comme sonde micro-rhéologique biocompatible. L'utilisation de ce processus peut être étendu à des systèmes à trois composants ou plus, présentant des propriétés émergentes, comme cela a été réalisé en intégrant des quantum-dots à des complexes de NPM et de copolymère pour obtenir des objets magnétiques fluorescents [321].

Annexe A

Informations complémentaires

1 Expression de la friction de rotation f_η ressentie par le bâtonnet

Différents modèles sont possibles selon que l'on modélise le bâtonnet comme un ellipsoïde de révolution prolata ou comme un cylindre allongé. Dans ce qui suit, nous considérons que les volumes magnétiques et hydrodynamiques sont les mêmes ($V_M = V_H$), autrement dit on néglige l'épaisseur de la couronne de polymère.

1.1 Modèle de l'ellipsoïde prolata

Dans le modèle de l'ellipsoïde prolata, le volume magnétique V_M s'écrit comme le volume d'un ellipsoïde de demi-grand axe $L/2$ et de demi-petit axe $D/2$:

$$V_M^{ell} = \frac{\pi}{6} L D^2 \quad (\text{A.1})$$

Le coefficient de frottement visqueux f_η^{ell} d'un ellipsoïde allongé de demi-grand axe $L/2$ et de rapport d'aspect $\rho = D/L$ est donné par [332] :

$$f_\eta^{ell} = \frac{\pi\eta L^3}{3} \cdot \frac{2(1 - \rho^4)}{(2 - \rho^2)G(\rho) - 1} \quad (\text{A.2})$$

avec la fonction $G(\rho)$ définie comme :

$$G(\rho) = \frac{1}{\sqrt{1 - \rho^2}} \cdot \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \rho^2}}{\rho} \right) \quad (\text{A.3})$$
$$\sim \ln(2/\rho) \quad \text{pour } \rho \ll 1$$

On en tire une écriture simplifiée de f_η^{ell} très fiable qui donne une erreur relative $\epsilon < 10^{-2}$ pour $\rho < 0,4$ et $\epsilon < 10^{-3}$ pour $\rho < 0,1$:

$$f_\eta^{ell} = \frac{\pi\eta L^3}{3[\ln(2L/D) - 0,5]} \quad (\text{A.4})$$

et en faisant intervenir la fonction lentement variable

$$g^{ell}(L/D) = \frac{2}{3}[\ln(2L/D) - 0,5] \quad (A.5)$$

$$\sim 2 \pm 0,3 \quad \text{pour} \quad \frac{L}{D} = 17 \pm 7$$

on simplifie les notations par :

$$f_{\eta}^{ell} = \frac{2\pi\eta L^3}{9} \cdot \frac{1}{g^{ell}(L/D)} \quad (A.6)$$

En introduisant les expressions de V_M^{ell} et de f_{η}^{ell} dans le τ_M , on fait apparaître la dépendance de τ_M en fonction du champ H ou de la longueur L du bâtonnet :

$$\tau_M = \frac{4\eta}{3\mu_0\Delta\chi H^2} \left(\frac{L}{D}\right)^2 \cdot \frac{1}{g^{ell}(L/D)} \quad (A.7)$$

On peut réécrire l'inverse de ce temps τ_M^{-1} :

$$\tau_M^{-1} = \frac{3\mu_0\Delta\chi D^2}{4\eta} \left(\frac{H}{L}\right)^2 \cdot g^{ell}(L/D) \quad (A.8)$$

Ce qui montre l'évolution générale de τ_M^{-1} en $(H/L)^2$ car le diamètre D varie peu dans nos échantillons.

1.2 Modèle du cylindre allongé

Dans le modèle du cylindre allongé, le volume magnétique V_M s'écrit [68]

$$V_M^{cyl} = \frac{\pi}{4}LD^2 \quad (A.9)$$

et le coefficient de frottement visqueux f_{η}^{cyl} s'écrit comme :

$$f_{\eta}^{cyl} = \frac{\pi\eta L^3}{3[\ln(L/D) - 0,662]} \quad (A.10)$$

en faisant intervenir la fonction lentement variable

$$g^{cyl}(L/D) = [\ln(L/D) - 0,662] \quad (A.11)$$

$$\sim 2,1 \pm 0,5 \quad \text{pour} \quad \frac{L}{D} = 17 \pm 7$$

soit avec ces notations :

$$f_{\eta}^{cyl} = \frac{\pi\eta L^3}{3} \cdot \frac{1}{g^{cyl}(L/D)} \quad (A.12)$$

En introduisant les expressions de V_M^{cyl} et de f_{η}^{cyl} dans le τ_M , on fait apparaître la dépendance de τ_M en fonction du champ ou de la taille du bâtonnet :

$$\tau_M = \frac{4\eta}{3\mu_0\Delta\chi H^2} \left(\frac{L}{D}\right)^2 \cdot \frac{1}{g^{cyl}(L/D)} \quad (A.13)$$

On peut réécrire l'inverse de ce temps τ_M^{-1} :

$$\tau_M^{-1} = \frac{3\mu_0\Delta\chi D^2}{4\eta} \left(\frac{H}{L}\right)^2 \cdot g^{cyl}(L/D) \quad (\text{A.14})$$

Ce qui montre l'évolution générale de τ_M^{-1} en $(H/L)^2$ car le diamètre D varie peu dans nos échantillons.

2 Système d'unités électromagnétiques

Les unités C.G.S. sont largement utilisés dans la littérature anglo-saxonne ainsi que sur de nombreux appareils, car elles présentent un avantage à plupart des articles de la littérature anglo-saxonne et russe

La plupart des articles de la littérature anglo-saxonne ou russe, de même que de nombreux appareils, utilisent largement le système d'unités C.G.S., qui présente l'avantage d'être plus commode lorsque l'on manipule des valeurs de champ \vec{H} et d'induction magnétique \vec{B} . En effet, l'œrsted (Oe) se relie facilement au gauss (G), tandis que la conversion entre les A/m et les tesla (T) est moins évidente. Nous avons reporté sur le tableau ci-dessous un tableau de conversion entre unités du système C.G.S. et S.I. On y retrouve les grandeurs que nous avons utilisés, ainsi que d'autres ajoutées à titre indicatif. Les grandeurs exprimées en unités S.I. sont obtenues en multipliant les grandeurs exprimées en unités C.G.S. par le facteur de conversion.

grandeur	symbole	unité C.G.S.	facteur de conversion	unité S.I.
induction magnétique	B	G	10^{-4}	T=Wb/m ²
champ magnétique	H	Oe=Gb/cm	$10^3/4\pi$	A/m
aimantation	M	emu/cm ³	10^3	A/m
aimantation massique	M	emu/g	1	A.m ² /kg
moment magnétique	m (ici μ)	emu=erg/G	10^{-3}	A.m ² =J/T
susceptibilité magnétique	χ^m	sans dimension ou emu/cm ³	4π	sans dimension
facteur démagnétisant	N	sans dimension	$1/4\pi$	sans dimension
flux magnétique	Φ	Mx=G.cm ²	10^{-8}	Wb=V.s
susceptibilité massique	χ_ρ^m	cm/g ou emu/g	$4\pi 10^{-3}$	m ³ /kg
perméabilité magnétique	$\mu = \mu_0 \mu_r$	sans dimension	$4\pi 10^{-7}$	H/m=Wb/A/m
perméabilité relative	μ_r	<i>non définie</i>		sans dimension
densité d'énergie	W, u_m	erg/cm ³	10^{-1}	erg/cm ³

TABLE A.1 – Conversion des unités du système C.G.S. et S.I.

3 Liste des abréviations

liste des abréviations	
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization)
Cit	ion citrate
DLS	diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering)
DNPA (ou SANS)	diffusion de neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering)
DSPA (ou SAXS)	diffusion de rayons X aux petits angles (Small Angle X-rays Scattering)
FF	ferrofluide
MET (ou TEM)	Microscopie électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy)
cryo-TEM	TEM sur échantillon vitrifié par trempe à 77K
MNPs	nanoparticules magnétiques
M_w	masse molaire (g.mol^{-1})
PTEA	poly(triméthylammonium éthylacrylate de méthylsulfate)
PAA (ou PANa)	poly(acrylique acide) (ou polyacrylate de sodium)
PAM	poly(acrylamide)
$P(\text{XX})_{nk}$	poly(monomère XX) avec $M_w = n$ kDa
SLS	diffusion statique de la lumière (Static Light Scattering)
liste des notations scientifiques	
q	vecteur de diffusion
b_i	longueur de diffusion du diffuseur i
ρ_i	densité de longueur de diffusion de la phase i
$P(q)$	facteur de forme en fonction de q
$S(q)$	facteur de structure en fonction de q
Δn	Biréfringence ($= n_e - n_o$)
δn	biréfringence spécifique ($= \Delta n / \phi$)
ϕ	fraction volumique en nanoparticules
e	épaisseur de l'échantillon
φ	déphasage optique
μ_B	magnéton de Bohr ($9,27400915(23) \times 10^{-21} \text{ A.m}^2$)

TABLE A.2 –

Bibliographie

- [1] K. J. Stebe, E. Lewandowski, and M. Ghosh. Oriented Assembly of Metamaterials. *Science*, 325(5937) :159–160, Jul 10 2009.
- [2] A. K. Gupta and M. Gupta. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26(18) :3995–4021, Jun 2005.
- [3] B. M. Berkovsky. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. Series of Learning Materials. UNESCO, Wallingford, New York, Begell House Inc. edition, 1996.
- [4] U. R. Lima, M. C. Nasar, R. S. Nasar, M. C. Rezende, and J. H. Araujo. Ni-Zn nanoferrite for radar-absorbing material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(10) :1666–1670, May 2008.
- [5] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas. Giant magnetoresistance in heterogeneous cu-co alloys. *Physical Review Letters*, 68(25) :3745–3748, Jun 1992.
- [6] J.-F. Berret, N. Schonbeck, F. Gazeau, D. El Kharrat, O. Sandre, A. Vacher, and M. Airiau. Controlled clustering of superparamagnetic nanoparticles using block copolymers : Design of new contrast agents for magnetic resonance imaging. *Journal of the American Chemical Society*, 128(5) :1755–1761, Feb 8 2006.
- [7] C. Wilhelm and F. Gazeau. Magnetic nanoparticles : Internal probes and heaters within living cells. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(7) :671–674, Apr 2009. 4th Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, RUSSIA, Jun 20-25, 2008.
- [8] G. Bossis, S. Lacis, A. Meunier, and O. Volkova. Magnetorheological fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252(1-3) :224–228, Nov 2002. 9th International Conference on Magnetic Fluids, BREMEN, GERMANY, Jul 23-27, 2001.
- [9] Y. Grasselli, G. Bossis, and E. Lemaire. Structure Induced in Suspensions by a Magnetic-Field. *Journal de Physique II*, 4(2) :253–263, Feb 1994.
- [10] M. T. Lopez-Lopez, P. Kuzhir, and G. Bossis. Magnetorheology of fiber suspensions. I. Experimental. *Journal of Rheology*, 53(1) :115–126, Jan-Feb 2009.
- [11] D. Robert, T.-H. Nguyen, F. Gallet, and C. Wilhelm. In vivo determination of fluctuating forces during endosome trafficking using a combination of active and passive microrheology. *PLoS One*, 5 :e10046, 2010.

- [12] S. C. Glotzer, M. J. Solomon, and N. A. Kotov. Self-assembly : From nanoscale to microscale colloids. *AIChE Journal*, 50(12) :2978–2985, Dec 2004.
- [13] M. A. Cohen Stuart. Supramolecular perspectives in colloid science. *Colloid and Polymer Science*, 286(8-9) :855–864, Aug 2008.
- [14] I. A. Solov'yov and W. Greiner. Iron-mineral-based magnetoreceptor in birds : polarity or inclination compass ? *European Physical Journal D*, 51(1) :161–172, Jan 2009.
- [15] R. Blakemore. Magnetotactic Bacteria. *Science*, 190(4212) :377–379, 1975.
- [16] A. Komeili, Z. Li, D. K. Newman, and G. J. Jensen. Magnetosomes are cell membrane invaginations organized by the actin-like protein MamK. *Science*, 311(5758) :242–245, Jan 13 2006.
- [17] C. N. Keim, U. Lins, and M. Farina. Manganese in biogenic magnetite crystals from magnetotactic bacteria. *FEMS Microbiology Letters*, 292(2) :250–253, Mar 2009.
- [18] F. S. Bates and G. H. Fredrickson. Block copolymers - Designer soft materials. *Physics Today*, 52(2) :32–38, Feb 1999.
- [19] B. Abecassis, F. Testard, and O. Spalla. Gold nanoparticle superlattice crystallization probed in situ. *Physical Review Letters*, 100(11), Mar 21 2008.
- [20] T. D. Ewers, A. K. Sra, B. C. Norris, R. E. Cable, C. H. Cheng, D. F. Shantz, and R. E. Schaak. Spontaneous hierarchical assembly of rhodium nanoparticles into spherical aggregates and superlattices. *Chemistry of Materials*, 17(3) :514–520, Feb 8 2005.
- [21] F. Cousin, J. Gummel, D. Ung, and F. Boué. Polyelectrolyte-protein complexes : Structure and conformation of each specie revealed by SANS. *Langmuir*, 21(21) :9675–9688, Oct 11 2005.
- [22] F. Cousin, J. Gummel, D. Clemens, I. Grillo, and F. Boué. Multiple Scale Reorganization of Electrostatic Complexes of Poly(styrenesulfonate) and Lysozyme. *Langmuir*, 26(10) :7078–7085, May 18 2010.
- [23] J. Gummel, F. Boué, B. Demé, and F. Cousin. Charge stoichiometry inside polyelectrolyte-protein complexes : A direct SANS measurement for the PSSNa-lysozyme system. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(49) :24837–24846, Dec 14 2006.
- [24] J. Gummel, F. Boué, D. Clemens, and F. Cousin. Finite size and inner structure controlled by electrostatic screening in globular complexes of proteins and polyelectrolytes. *Soft Matter*, 4(8) :1653–1664, 2008.
- [25] A. Harada and K. Kataoka. Novel polyion complex micelles entrapping enzyme molecules in the core : Preparation of narrowly-distributed micelles from lysozyme and poly(ethylene glycol)-poly(aspartic acid) block copolymer in aqueous medium. *Macromolecules*, 31(2) :288–294, Jan 27 1998.
- [26] A. Harada and K. Kataoka. Novel polyion complex micelles entrapping enzyme molecules in the core. 2. Characterization of the micelles prepared at nonstoichiometric mixing ratios. *Langmuir*, 15(12) :4208–4212, Jun 8 1999. 2nd International Symposium on Polyelectrolytes, Inuyama, JAPAN, May 31-JUN 03, 1998.

- [27] S. Lindhoud, R. de Vries, W. Norde, and M. A. Cohen Stuart. Structure and stability of complex coacervate core micelles with lysozyme. *Biomacromolecules*, 8(7) :2219–2227, Jul 2007.
- [28] S. Lindhoud, W. Norde, and M. A. Cohen Stuart. Reversibility and Relaxation Behavior of Polyelectrolyte Complex Micelle Formation. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(16) :5431–5439, Apr 23 2009.
- [29] S. van der Burgh, A. de Keizer, and M. A. Cohen Stuart. Complex coacervation core micelles. Colloidal stability and aggregation mechanism. *Langmuir*, 20(4) :1073–1084, Feb 17 2004.
- [30] B. Hofs, I. K. Voets, A. de Keizer, and M. A. Cohen Stuart. Comparison of complex coacervate core micelles from two diblock copolymers or a single diblock copolymer with a polyelectrolyte. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(36) :4242–4251, 2006.
- [31] A. V. Kabanov, T. K. Bronich, V. A. Kabanov, K. Yu, and A. Eisenberg. Soluble stoichiometric complexes from poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium) cations and poly(ethylene oxide)-block-polymethacrylate anions. *Macromolecules*, 29(21) :6797–6802, Oct 7 1996.
- [32] P. S. Chelushkin, E. A. Lysenko, T. K. Bronich, A. Eisenberg, V. A. Kabanov, and A. V. Kabanov. Polyion complex nanomaterials from block polyelectrolyte micelles and linear polyelectrolytes of opposite charge. 2. Dynamic properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(26) :7732–7738, Jul 3 2008.
- [33] K. Kataoka, A. Harada, and Y. Nagasaki. Block copolymer micelles for drug delivery : design, characterization and biological significance. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 47(1) :113–131, Mar 23 2001.
- [34] A. Harada and K. Kataoka. Chain length recognition : Core-shell supramolecular assembly from oppositely charged block copolymers. *Science*, 283(5398) :65–67, Jan 1 1999.
- [35] A. Harada and K. Kataoka. Formation of polyion complex micelles in an aqueous milieu from a pair of oppositely-charged block-copolymers with Poly(Ethylene Glycol) segments. *Macromolecules*, 28(15) :5294–5299, Jul 17 1995.
- [36] K. Kataoka, H. Togawa, A. Harada, K. Yasugi, T. Matsumoto, and S. Katayose. Spontaneous formation of polyion complex micelles with narrow distribution from antisense oligonucleotide and cationic block copolymer in physiological saline. *Macromolecules*, 29(26) :8556–8557, Dec 16 1996.
- [37] A. V. Kabanov, S. V. Vinogradov, Y. G. Suzdaltseva, and V. Y. Alakhov. Water-soluble block polycations as carriers for oligonucleotide delivery. *Bioconjugate Chemistry*, 6(6) :639–643, Nov-Dec 1995.
- [38] A. V. Kabanov, T. K. Bronich, V. A. Kabanov, K. Yu, and A. Eisenberg. Spontaneous formation of vesicles from complexes of block ionomers and surfactants. *Journal of the American Chemical Society*, 120(38) :9941–9942, Sep 30 1998.
- [39] T. K. Bronich, A. M. Popov, A. Eisenberg, V. A. Kabanov, and A. V. Kabanov. Effects of block length and structure of surfactant on self-assembly and solution behavior of block ionomer complexes. *Langmuir*, 16(2) :481–489, Jan 25 2000.

- [40] J.-F. Berret. Sphere-to-cylinder transition in hierarchical electrostatic complexes. *Colloid and Polymer Science*, 287(7) :801–810, Jul 2009.
- [41] J.-F. Berret, G. Cristobal, P. Herve, J. Oberdisse, and I. Grillo. Structure of colloidal complexes obtained from neutral/polyelectrolyte copolymers and oppositely charged surfactants. *European Physical Journal E*, 9(4) :301–311, Nov 2002.
- [42] J.-F. Berret, P. Herve, O. Aguerre-Chariol, and J. Oberdisse. Colloidal complexes obtained from charged block copolymers and surfactants : A comparison between small-angle neutron scattering, Cryo-TEM, and simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(32) :8111–8118, Aug 14 2003. 4th International Symposium on Polyelectrolytes, Lund, SWEDEN, Jun 15-19, 2002.
- [43] J.-F. Berret. Evidence of overcharging in the complexation between oppositely charged polymers and surfactants. *Journal of Chemical Physics*, 123(16), Oct 22 2005.
- [44] T. Matsuda and M. Annaka. Salt effect on complex formation of neutral/polyelectrolyte block copolymers and oppositely charged surfactants. *Langmuir*, 24(11) :5707–5713, Jun 3 2008.
- [45] J. Rodríguez-Hernández, F. Chécot, Y. Gnanou, and S. Lecommandoux. Toward ‘smart’ nano-objects by self-assembly of block copolymers in solution. *Progress in Polymer Science*, 30(7) :691 – 724, 2005.
- [46] A. Carlsen and S. Lecommandoux. Self-assembly of polypeptide-based block copolymer amphiphiles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(5) :329–339, Oct 2009.
- [47] J.-F. Berret, A. Sehgal, M. Morvan, O. Sandre, A. Vacher, and M. Airiau. Stable oxide nanoparticle clusters obtained by complexation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1) :315–318, Nov 1 2006.
- [48] J.-F. Berret, K. Yokota, M. Morvan, and R. Schweins. Polymer-nanoparticle complexes : From dilute solution to solid state. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(39) :19140–19146, Oct 5 2006.
- [49] L. Qi, A. Sehgal, J.-C. Castaing, J.-P. Chapel, J. Fresnais, J.-F. Berret, and F. Cousin. Redispersible hybrid nanopowders : Cerium oxide nanoparticle complexes with phosphonated-PEG oligomers. *ACS Nano*, 2(5) :879–888, May 2008.
- [50] S. Lecommandoux, O. Sandre, F. Checot, J. Rodriguez-Hernandez, and R. Perzynski. Magnetic nanocomposite micelles and vesicles. *Advanced Materials*, 17(6) :712+, Mar 22 2005.
- [51] S. Lecommandoux, O. Sandre, F. Checot, J. Rodriguez-Hernandez, and R. Perzynski. Self-assemblies of magnetic nanoparticles and di-block copolymers : Magnetic micelles and vesicles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300(1, Sp. Iss. SI) :71–74, May 2006. 3rd Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2005), Moscow, RUSSIA, Jun 26-30, 2005.
- [52] S. Lecommandoux, O. Sandre, F. Checot, and R. Perzynski. Smart hybrid magnetic self-assembled micelles and hollow capsules. *Progress in Solid State Chemistry*, 34(2-4, Sp. Iss. SI) :171–179, 2006. Meeting of the European-Materials-Research-Society, Strasbourg, FRANCE, May 30-Jun 03, 2005.

- [53] G. Beaune, E. Soussan, M. Blanzat, I. Rico-Lattes, V. Cabuil, and C. Menager. Interaction between cationic vesicles and giant magnetic vesicles. *Comptes Rendus Chimie*, 12(1-2) :38–44, Jan-Feb 2009.
- [54] C. Menager, D. Guemghar, R. Perzynski, S. Lesieur, and V. Cabuil. Lipid bilayer elasticity measurements in giant liposomes in contact with a solubilizing surfactant. *Langmuir*, 24(9) :4968–4974, May 6 2008.
- [55] G. Beaune, C. Menager, and V. Cabuil. Location of magnetic and fluorescent nanoparticles encapsulated inside giant liposomes. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(25) :7424–7429, Jun 26 2008.
- [56] C. Menager and V. Cabuil. Synthesis of Magnetic Liposomes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 169(1) :251–253, Jan 1995.
- [57] J. A. Galicia, O. Sandre, F. Cousin, D. Guemghar, C. Menager, and V. Cabuil. Designing magnetic composite materials using aqueous magnetic fluids. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 15(15) :S1379–S1402, Apr 23 2003.
- [58] J. A. Galicia, F. Cousin, E. Dubois, O. Sandre, V. Cabuil, and R. Perzynski. Static and dynamic structural probing of swollen polyacrylamide ferrogels. *Soft Matter*, 5(13) :2614–2624, 2009.
- [59] R. Turcu, A. Nan, I. Craciunescu, J. Liebsher, O. Pana, D. Bica, L. Vekas, and C. Mijangos. Comparative study of hybrid nanostructures of polymer-magnetic nanoparticles. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10(9) :2237–2243, Sep 2008. 5th Conference on Isotopic and Molecular Processes, Cluj Napoca, ROMANIA, Sep 20-22, 2007.
- [60] Ting-Yu Liu, Shang-Hsiu Hu, Kun-Ho Liu, Ren-Shiuan Shaiu, Dean-Mo Liu, and San-Yuan Chen. Instantaneous Drug Delivery of Magnetic/Thermally Sensitive Nanospheres by a High-Frequency Magnetic Field. *Langmuir*, 24(23) :13306–13311, Dec 2 2008.
- [61] Ting-Yu Liu, Shang-Hsiu Hu, Tse-Ying Liu, Dean-Mo Liu, and San-Yuan Chen. Magnetic-sensitive behavior of intelligent ferrogels for controlled release of drug. *Langmuir*, 22(14) :5974–5978, Jul 4 2006.
- [62] C. Menager, O. Sandre, J. Mangili, and V. Cabuil. Preparation and swelling of hydrophilic magnetic microgels. *Polymer*, 45(8) :2475–2481, Apr 13 2004.
- [63] Jianping Ge, Yongxing Hu, and Yadong Yin. Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals. *Angewandte Chemie – International Edition*, 46(39) :7428–7431, 2007.
- [64] Jianping Ge, Yonping Hu, Tierui Zhang, Tuan Huynh, and Yadong Yin. Self-assembly and field-responsive optical diffractions of superparamagnetic colloids. *Langmuir*, 24(7) :3671–3680, Apr 1 2008.
- [65] C. Wilhelm. Out-of-equilibrium microrheology inside living cells. *Physical Review Letters*, 101(2), Jul 11 2008.
- [66] C. Wilhelm, J. Browaeys, A. Ponton, and J.-C. Bacri. Rotational magnetic particles microrheology : The Maxwellian case. *Physical Review E*, 67(1, Part 1), Jan 2003.

- [67] F. G. Schmidt, F. Ziemann, and E. Sackmann. Shear field mapping in actin networks by using magnetic tweezers. *European Biophysics Journal with Biophysics Letters*, 24(5) :348–353, 1996.
- [68] A. Anguelouch, R. L. Leheny, and D. H. Reich. Application of ferromagnetic nanowires to interfacial microrheology. *Applied Physics Letters*, 89(11), Sep 11 2006.
- [69] D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Kao, J. Kehr, B. Bjelke, and M. Muhammed. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for bio-medical applications. *Scripta Materialia*, 44(8-9) :1713–1717, May 18 2001. 5th International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2000), Sendai, JAPAN, Aug 20-25, 2000.
- [70] C. Wilhelm and F. Gazeau. Universal cell labelling with anionic magnetic nanoparticles. *Biomaterials*, 29(22) :3161–3174, Aug 2008.
- [71] C. Billotey, C. Wilhelm, M. Devaud, J.-C. Bacri, J. Bittoun, and F. Gazeau. Cell internalization of anionic maghemite nanoparticles : Quantitative effect on magnetic resonance imaging. *Magnetic Resonance in Medicine*, 49(4) :646–654, Apr 2003.
- [72] D. C. F. Chan, D. B. Kirpotin, and P. A. Bunn. Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron-oxydes for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 122(1-3) :374–378, Apr 1993. 6th International Conf. on Magnetic Fluids (ICMF 6), Paris, FRANCE, Jul 20-24, 1992.
- [73] B. A. Evans, A. R. Shields, R. Lloyd Carroll, S. Washburn, M. R. Falvo, and R. Superfine. Magnetically actuated nanorod arrays as biomimetic cilia. *Nano Letters*, 7(5) :1428–1434, May 2007.
- [74] N. Pamme and C. Wilhelm. Continuous sorting of magnetic cells via on-chip free-flow magnetophoresis. *Lab on a Chip*, 6(8) :974–980, 2006.
- [75] S. L. Biswal and A. P. Gast. Micromixing with linked chains of paramagnetic particles. *Analytical Chemistry*, 76(21) :6448–6455, Nov 1 2004.
- [76] A. Cebers. Flexible magnetic filaments. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10(3-4) :167–175, Oct 2005.
- [77] A. Ranzoni, X. J. A. Janssen, M. Ovsyanko, L. J. van IJzendoorn, and M. W. J. Prins. Magnetically controlled rotation and torque of uniaxial microactuators for lab-on-a-chip applications. *Lab on a Chip*, 10(2) :179–188, 2010.
- [78] A. Ghosh and P. Fischer. Controlled Propulsion of Artificial Magnetic Nanostructured Propellers. *Nano Letters*, 9(6) :2243–2245, Jun 2009.
- [79] M. Belovs and A. Cebers. Ferromagnetic microswimmer. *Physical Review E*, 79(5, Part 1), May 2009.
- [80] R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone, and J. Bibette. Microscopic artificial swimmers. *Nature*, 437(7060) :862–865, Oct 6 2005.
- [81] F. Scherer, M. Anton, U. Schillinger, J. Henkel, C. Bergemann, A. Kruger, B. Gansbacher, and C. Plank. Magnetofection : enhancing and targeting gene delivery by magnetic force in vitro and in vivo. *Gene Therapy*, 9(2) :102–109, Jan 2002.

- [82] H. Bruckl, M. Brzeska, D. Brinkmann, J. Schotter, G. Reiss, W. Schepper, P. B. Kamp, and A. Becker. Magneto-resistive logic and biochip. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282(Sp. Iss. SI) :219–224, Nov 1 2004. International Symposium on Advanced Magnetic Technologies (ISAMT 2003), Taipei, TAIWAN, Nov 13-16, 2003.
- [83] J. Schotter, A. Shoshi, and H. Brueckl. Development of a magnetic lab-on-a-chip for point-of-care sepsis diagnosis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(10) :1671–1675, May 2009. 7th International Conference on Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Vancouver, CANADA, May 20-24, 2008.
- [84] Liang Xu, Heng Yu, M. S. Akhras, Shu-Jen Han, S. Osterfeld, R. L. White, N. Pourmand, and Shan X. Wang. Giant magneto-resistive biochip for DNA detection and HPV genotyping. *Biosensors & Bioelectronics*, 24(1) :99–103, Sep 15 2008.
- [85] J. J. Chieh, S.-Y. Yang, H.-E. Horng, C. Y. Yu, C. L. Lee, H. L. Wu, C.-Y. Hong, and H.-C. Yang. Immunomagnetic reduction assay using high-T_c superconducting-quantum-interference-device-based magnetosusceptometry. *Journal of Applied Physics*, 107(7), Apr 1 2010.
- [86] S. Y. Yang, W. C. Wang, C. B. Lan, C. H. Chen, J. J. Chieh, H. E. Horng, C.-Y. Hong, H. C. Yang, C. P. Tsai, C. Y. Yang, I. C. Cheng, and W. C. Chung. Magnetically enhanced high-specificity virus detection using magnetic nanoparticles with antibodies as labeling markers. *Journal of Virological Methods*, 164(1-2) :14–18, Mar 2010.
- [87] R. Jullien, M. Kolb, and R. Botet. Aggregation by kinetic clustering of clusters in dimensions D greater than 2. *Journal de Physique Lettres*, 45(5) :L211–L216, 1984.
- [88] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, and P. Meakin. Universal Reaction-Limited Colloid Aggregation. *Physical Review A*, 41(4) :2005–2020, Feb 15 1990.
- [89] J.-F. Berret. Stoichiometry of electrostatic complexes determined by light scattering. *Macromolecules*, 40(12) :4260–4266, Jun 12 2007.
- [90] K. Yokota, M. Morvan, J.-F. Berret, and J. Oberdisse. Stabilization and controlled association of inorganic nanoparticles using block copolymers. *Europhysics Letters*, 69(2) :284–290, Jan 2005.
- [91] O. Spalla. Nanoparticle interactions with polymers and polyelectrolytes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(3-4) :179–185, Aug 2002.
- [92] T. H. Galow, A. K. Boal, and V. M. Rotello. A “building block” approach to mixed-colloid systems through electrostatic self-organization. *Advanced Materials*, 12(8) :576–579, Apr 18 2000.
- [93] A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. G. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, and P. G. Schultz. Organization of ‘nanocrystal molecules’ using DNA. *Nature*, 382(6592) :609–611, Aug 15 1996.
- [94] R. Dreyfus, M. E. Leunissen, R. Sha, A. Tkachenko, N. C. Seeman, D. J. Pine, and P. M. Chaikin. Aggregation-disaggregation transition of DNA-coated colloids : Experiments and theory. *Physical Review E*, 81(4, Part 1), Apr 2010.

- [95] S. Cobbe, S. Connolly, D. Ryan, L. Nagle, R. Eritja, and D. Fitzmaurice. DNA-controlled assembly of protein-modified gold nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(2) :470–477, Jan 16 2003.
- [96] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, and J. J. Storhoff. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature*, 382(6592) :607–609, Aug 15 1996.
- [97] E. T. Kisak, M. T. Kennedy, D. Trommeshauser, and J. A. Zasadzinski. Self-limiting aggregation by controlled ligand-receptor stoichiometry. *Langmuir*, 16(6) :2825–2831, Mar 21 2000.
- [98] S. Connolly and D. Fitzmaurice. Programmed assembly of gold nanocrystals in aqueous solution. *Advanced Materials*, 11(14) :1202–1205, Oct 1 1999.
- [99] A. K. Boal, B. L. Frankamp, O. Uzun, M. T. Tuominen, and V. M. Rotello. Modulation of spacing and magnetic properties of iron oxide nanoparticles through polymer-mediated “bricks and mortar” self-assembly. *Chemistry of Materials*, 16(17) :3252–3256, Aug 24 2004.
- [100] B. L. Frankamp, O. Uzun, F. Ilhan, A. K. Boal, and V. M. Rotello. Recognition-mediated assembly of nanoparticles into micellar structures with diblock copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, 124(6) :892–893, Feb 13 2002.
- [101] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, P. M. Chaikin, and D. J. Pine. Lock and key colloids. *Nature*, 464(7288) :575–578, Mar 25 2010.
- [102] M. J. Solomon and P. Varadan. Dynamic structure of thermoreversible colloidal gels of adhesive spheres. *Phys. Rev. E*, 63(5) :051402, Apr 2001.
- [103] P. Chodanowski and S. Stoll. Polyelectrolyte adsorption on charged particles : Ionic concentration and particle size effects – a monte carlo approach. *The Journal of Chemical Physics*, 115(10) :4951–4960, 2001.
- [104] Hasmonay, E. and Bee, A. and Bacri, J.-C. and Perzynski, R. pH effect on an ionic ferrofluid : Evidence of a thixotropic magnetic phase. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(31) :6421–6428, Aug 5 1999.
- [105] A. F. C. Campos, E. P. Marinho, M. de A. Ferreira, F. A. Tourinho, F. L. de O. Paula, and J. Depeyrot. X-DLVO Interactions between Nanocolloidal Magnetic Particles : The Quantitative Interpretation of the pH-Dependent Phase Diagram of EDL-MF. *Brazilian Journal of Physics*, 39(1A, Sp. Iss. SI) :230–235, Apr 2009. 1st Franco-Brazilian Meeting of Nanoscience, Nanotechnology and Nanobiotechnology, Brasilia, BRAZIL, 2009.
- [106] Emanuela Zaccarelli. Colloidal gels : equilibrium and non-equilibrium routes. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 19(32), Aug 15 2007.
- [107] F. Sciortino, S. Mossa, E. Zaccarelli, and P. Tartaglia. Equilibrium cluster phases and low-density arrested disordered states : The role of short-range attraction and long-range repulsion. *Physical Review Letters*, 93(5), Jul 30 2004.
- [108] R. M. Erb, H. S. Son, B. Samanta, V. M. Rotello, and B. B. Yellen. Magnetic assembly of colloidal superstructures with multipole symmetry. *Nature*, 457(7232) :999–1002, Feb 19 2009.

- [109] E. Lemaire, Y. Grasselli, and G. Bossis. Field-Induced Structure in Magneto and Electrorheological Fluids. *Journal de Physique II*, 2(3) :359–369, Mar 1992.
- [110] Helgeson, M. E. and Hodgdon, T. K and Kaler, E. W and Wagner, N. J and Vethamuthu, M. and Ananthapadmanabhan, K. P. Formation and rheology of viscoelastic double networks in wormlike micelle-nanoparticle mixtures. *Langmuir*, 26(11) :8049–8060, mars 2010.
- [111] S. C. Glotzer and M. J. Solomon. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. *Nature Materials*, 6(8) :557–562, Aug 2007.
- [112] Jingyi Chen, Yujie Xiong, Yadong Yin, and Younan Xia. Pt nanoparticles surfactant-directed assembled into colloidal spheres and used as substrates in forming Pt nanorods and nanowires. *SMALL*, 2(11) :1340–1343, Nov 2006.
- [113] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, and P. Zurcher. Unprecedented crystalline super-lattices of monodisperse cobalt nanorods. *Angewandte Chemie – International Edition*, 42(42) :5213–5216, 2003.
- [114] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, and P. Fejes. Superlattices of iron nanocubes synthesized from $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. *Science*, 303(5659) :821–823, Feb 6 2004.
- [115] S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard, and W. H. Tan. Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion : The effect of nonionic surfactants. *Langmuir*, 17(10) :2900–2906, May 15 2001.
- [116] M. Bonini, S. Lenz, R. Giorgi, and P. Baglioni. Nanomagnetic sponges for the cleaning of works of art. *Langmuir*, 23(17) :8681–8685, Aug 14 2007.
- [117] M. Bonini, S. Lenz, E. Falletta, F. Ridi, E. Carretti, E. Fratini, A. Wiedenmann, and P. Baglioni. Acrylamide-Based Magnetic Nanosponges : A New Smart Nanocomposite Material. *Langmuir*, 24(21) :12644–12650, Nov 4 2008.
- [118] J. Groenewold and W. K. Kegel. Anomalously large equilibrium clusters of colloids. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(47) :11702–11709, Nov 29 2001.
- [119] V. N. Manoharan, M. T. Elsesser, and D. J. Pine. Dense packing and symmetry in small clusters of microspheres. *Science*, 301(5632) :483–487, Jul 25 2003.
- [120] Fenghua Xu, Changming Cheng, Fangjie Xu, Chunfu Zhang, Hong Xu, Xuan Xie, Duanzhi Yin, and Hongchen Gu. Superparamagnetic magnetite nanocrystal clusters : a sensitive tool for MR cellular imaging. *Nanotechnology*, 20(40), Oct 7 2009.
- [121] D. Sen, S. Mazumder, J. S. Melo, A. Khan, S. Bhattacharya, and S. F. D’Souza. Evaporation Driven Self-Assembly of a Colloidal Dispersion during Spray Drying : Volume Fraction Dependent Morphological Transition. *Langmuir*, 25(12) :6690–6695, Jun 16 2009.
- [122] D. Sen, O. Spalla, O. Tache, P. Haltebourg, and A. Thill. Slow drying of a spray of nanoparticles dispersion. In situ SAXS investigation. *Langmuir*, 23(8) :4296–4302, Apr 10 2007.

- [123] Dubois, E. and Cabuil, V. and Boué, F. and Perzynski, R. Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids. *Journal of Chemical Physics*, 111(15) :7147–7160, Oct 15 1999.
- [124] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart. Phase-diagram of an Ionic Magnetic Colloid – Experimental study of the effect of ionic-strength. *Journal of Colloid and Interface Science*, 132(1) :43–53, Oct 1 1989.
- [125] L. S. Ornstein. *Toepassing der statistische mechanica van Gibbs op molekulair-theoretische vraagstukken*. PhD thesis, Leiden University, Leiden, The Netherlands, 1908.
- [126] B. Derjaguin and L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physico chemica USSR*, 14 :633, 1941.
- [127] Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G. Theory of the stability of lyophobic colloids. , 1948.
- [128] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Physical Review E*, 68(2, Part 1), Aug 2003.
- [129] F. Gazeau, F. Boué, E. Dubois, and R. Perzynski. Static and quasi-elastic small angle neutron scattering on biocompatible ionic ferrofluids : magnetic and hydrodynamic interactions. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 15(15) :S1305–S1334, Apr 23 2003.
- [130] J. de Vicente, A. V. Delgado, R. C. Plaza, J. D. G. Duran, and F. Gonzalez-Caballero. Stability of cobalt ferrite colloidal particles. Effect of pH and applied magnetic fields. *Langmuir*, 16(21) :7954–7961, Oct 17 2000.
- [131] J. de A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids : Chemical and magnetic analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(16) :6220–6227, Apr 24 2008.
- [132] E. Ruckenstein. On the Stability of Concentrated, Nonaqueous Dispersions. *Colloids and Surfaces*, 69(4) :271–275, Jan 18 1993.
- [133] Bernard Cabane et Sylvie Hénon. *Liquides – Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Collection Échelles. Éditions Belin, 2003.
- [134] A. O. Ivanov. Phase separation of ionic ferrofluids. *Colloid Journal*, 59(4) :446–454, Jul-Aug 1997.
- [135] G. M. Bell, S. Levine, and L. N. McCartney. Approximate methods of determining double-layer free energy of interaction between 2 charged colloidal spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 33(3) :335–&, 1970.
- [136] G. Meriguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boué, A. Cebers, B. Farago, and R. Perzynski. What tunes the structural anisotropy of magnetic fluids under a magnetic field? *Journal of Physical Chemistry B*, 110(9) :4378–4386, Mar 9 2006.
- [137] J.-M. Victor and J.-P. Hansen. Spinodal Decomposition and the Liquid Vapor Equilibrium in Charged Colloidal Dispersions. *Journal of the Chemical Society – Faraday Transactions II*, 81(Jan) :43–61, 1985.

- [138] A. Kotera, K. Furusawa, and K. Kudo. Colloid chemical studies of polystyrene latices polymerized without any surface-active agents .2. Coagulation into secondary minimum. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift für Polymere*, 240(1-2) :837–&, 1970.
- [139] E. Dubois, R. Perzynski, F. Boué, and V. Cabuil. Liquid-gas transitions in charged colloidal dispersions : Small-angle neutron scattering coupled with phase diagrams of magnetic fluids. *Langmuir*, 16(13) :5617–5625, Jun 27 2000.
- [140] G. Meriguet, E. Dubois, M. Jardat, A. Bourdon, G. Demouchy, V. Dupuis, B. Farago, R. Perzynski, and P. Turq. Understanding the structure and the dynamics of magnetic fluids : coupling of experiment and simulation. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 18(38, Sp. Iss. SI) :S2685–S2696, Sep 27 2006.
- [141] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Approach of the critical point of gas-liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension. *Journal of Chemical Physics*, 115(13) :6051–6057, Oct 1 2001.
- [142] F. Cousin and V. Cabuil. Fluid-solid transitions in aqueous ferrofluids. In Buckin, V., editor, *Trends in Colloid and Interface Science XIV*, volume 115 of *Progress in Colloid and Polymer Science*, pages 77–83. European Colloid & Interface Soc ; Univ Coll Dublin ; Queens Univ Belfast ; Zeneca ; Guinness & Radion, Springer-Verlag Berlin, 2000. 13th Conference of the European-Colloid-and-Interface-Society (ECIS 99), Dublin, IRELAND, Sep 12-17, 1999.
- [143] Émmanuelle Dubois. *Stabilité des solutions colloïdales magnétiques (ferrofluides)*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie – Paris 6, 1997.
- [144] Juliano De Andrade Gomes. *Étude des propriétés structurelles locales de liquides magnétiques : de la nanoparticule à la solution*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Universidade de Brazilia, Paris, août 2007.
- [145] Éric Hasmonay. *Biréfringence magnéto-optique statique et dynamique de colloïdes magnétiques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie – Paris 6, 1998.
- [146] A. Ponton, A. Bee, D. Talbot, and R. Perzynski. Regeneration of thixotropic magnetic gels studied by mechanical spectroscopy : the effect of the pH. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 17(6) :821–836, Feb 16 2005.
- [147] M. Rottureau, J. C. Gimel, T. Nicolai, and D. Durand. Monte Carlo simulation of particle aggregation and gelation : II. Pair correlation function and structure factor. *European Physical Journal E*, 15(2) :141–148, Oct 2004.
- [148] H. N. W. Lekkerkerker, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, A. Stroobants, and P.B. Warren. Phase-Behavior of Colloid Plus Polymer Mixtures. *Europhysics Letters*, 20(6) :559–564, Nov 15 1992.
- [149] D. W. McCarthy, J. E. Mark, and D. W. Schaefer. Synthesis, structure, and properties of hybrid organic-inorganic composites based on polysiloxanes. I. Poly(dimethylsiloxane) elastomers containing silica. *Journal of Polymer Science Part B – Polymer Physics*, 36(7) :1167–1189, May 1998.
- [150] K. Kroy, M. E. Cates, and W. C. K. Poon. Cluster mode-coupling approach to weak gelation in attractive colloids. *Physical Review Letters*, 92(14), Apr 9 2004.

- [151] F. Cardinaux, T. Gibaud, A. Stradner, and P. Schurtenberger. Interplay between spinodal decomposition and glass formation in proteins exhibiting short-range attractions. *Physical Review Letters*, 99(11), Sep 14 2007.
- [152] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P. N. Segrè, and D. A. Weitz. Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, 411(6839) :772–775, Jun 14 2001.
- [153] J. Bergenholtz, W. C. K. Poon, and M. Fuchs. Gelation in model colloid-polymer mixtures. *Langmuir*, 19(10) :4493–4503, May 13 2003.
- [154] A. M. Puertas, M. Fuchs, and M. E. Cates. Competition between glass transition and liquid-gas separation in attracting colloids. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 19(20), May 23 2007. 4th Workshop on Nonequilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials, Pisa, ITALY, SEP 17-22, 2006.
- [155] W. C. K. Poon and M. D. Haw. Mesoscopic structure formation in colloidal aggregation and gelation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 73 :71–126, Oct 1 1997.
- [156] G. Foffi, C. De Michele, F. Sciortino, and P. Tartaglia. Scaling of dynamics with the range of interaction in short-range attractive colloids. *Physical Review Letters*, 94(7), Feb 25 2005.
- [157] S. Buzzaccaro, R. Rusconi, and R. Piazza. “Sticky” hard spheres : Equation of state, phase diagram, and metastable gels. *Physical Review Letters*, 99(9), Aug 31 2007.
- [158] H. Tanaka, Y. Nishikawa, and T. Koyama. Network-forming phase separation of colloidal suspensions. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 17(15) :L143–L153, Apr 20 2005.
- [159] H. Verduin and J. K. G. Dhont. Phase-diagram of a model adhesive hard-sphere dispersion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 172(2) :425–437, Jun 15 1995.
- [160] M. C. Grant and W. B. Russel. Volume-fraction dependence of elastic-moduli and Transition-Temperature for colloidal silica-gels. *Physical Review E*, 47(4) :2606–2614, Apr 1993.
- [161] K. N. Pham, A. M. Puertas, J. Bergenholtz, S. U. Egelhaaf, A. Moussaid, P. N. Pusey, A. B. Schofield, M. E. Cates, M. Fuchs, and W. C. K. Poon. Multiple glassy states in a simple model system. *Science*, 296(5565) :104–106, Apr 5 2002.
- [162] J. Bergenholtz and M. Fuchs. Nonergodicity transitions in colloidal suspensions with attractive interactions. *Physical Review E*, 59(5, Part B) :5706–5715, May 1999.
- [163] V. Trappe and P. Sandkuhler. Colloidal gels – low-density disordered solid-like states. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(6) :494–500, Apr 2004.
- [164] H. Sedgwick, S. U. Egelhaaf, and W. C. K. Poon. Clusters and gels in systems of sticky particles. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 16(42, Sp. Iss. SI) :S4913–S4922, Oct 27 2004. Workshop on Structural Arrest Transitions

- in Colloidal Systems with Short-Range Attractions, Messina, ITALY, DEC 17-20, 2003.
- [165] A. M. Puertas, M. Fuchs, and M. E. Cates. Mode coupling and dynamical heterogeneity in colloidal gelation : A simulation study. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(14) :6666–6675, Apr 14 2005.
- [166] E. Bianchi, J. Largo, P. Tartaglia, E. Zaccarelli, and F. Sciortino. Phase diagram of patchy colloids : Towards empty liquids. *Physical Review Letters*, 97(16), Oct 20 2006.
- [167] A. Stradner, H. Sedgwick, F. Cardinaux, W. C. K. Poon, S. U. Egelhaaf, and P. Schurtenberger. Equilibrium cluster formation in concentrated protein solutions and colloids. *Nature*, 432(7016) :492–495, Nov 25 2004.
- [168] A. Coniglio, L. De Arcangelis, E. Del Gado, A. Fierro, and N. Sator. Percolation, gelation and dynamical behaviour in colloids. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 16(42, Sp. Iss. SI) :S4831–S4839, Oct 27 2004. Workshop on Structural Arrest Transitions in Colloidal Systems with Short-Range Attractions, Messina, ITALY, DEC 17-20, 2003.
- [169] P. N. Segrè, V. Prasad, A. B. Schofield, and D. A. Weitz. Glasslike kinetic arrest at the colloidal-gelation transition. *Physical Review Letters*, 86(26) :6042–6045, Jun 25 2001.
- [170] A. D. Dinsmore and D. A. Weitz. Direct imaging of three-dimensional structure and topology of colloidal gels. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 14(33) :7581–7597, Aug 26 2002.
- [171] F. Sciortino, P. Tartaglia, and E. Zaccarelli. One-dimensional cluster growth and branching gels in colloidal systems with short-range depletion attraction and screened electrostatic repulsion. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(46) :21942–21953, Nov 24 2005.
- [172] A. I. Campbell, V. J. Anderson, J. S. van Duijneveldt, and P. Bartlett. Dynamical arrest in attractive colloids : The effect of long-range repulsion. *Physical Review Letters*, 94(20), May 27 2005.
- [173] K. Erglis, D. Zhulenkova, A. Sharipo, and A. Cebers. Elastic properties of DNA linked flexible magnetic filaments. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 20(20), May 21 2008. 11th International Conference on Magnetic Fluids, Kosice, SLOVAKIA, Jul 23-27, 2007.
- [174] V. Tchikov, S. Winoto-Morbach, D. Kabelitz, M. Kronke, and S. Schutze. Adhesion of immunomagnetic particles targeted to antigens and cytokine receptors on tumor cells determined by magnetophoresis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225(1-2) :285–293, Apr 2001. 3rd International Conference on Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, ROSTOCK, GERMANY, MAY 03-06, 2000.
- [175] M. J. McGuire, J. Addai-Mensah, and K. E. Brernmell. Spectroscopic investigation of the adsorption mechanisms of polyacrylamide polymers onto iron oxide particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(2) :547–555, Jul 15 2006.

- [176] S. Chibowski and M. Wisniewska. Study of electrokinetic properties and structure of adsorbed layers of polyacrylic acid and polyacrylamide at Fe₂O₃-polymer solution interface. *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*, 208(1-3, Sp. Iss. SI) :131–145, Aug 14 2002. Current Trends in Interface Chemistry Polish-Israeli Symposium, Lublin, POLAND, Jul 03-07, 2000.
- [177] A.K. Bajpai and S.K. Bajpai. Kinetics of polyacrylamide adsorption at the iron oxide-solution interface. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 101(1) :21 – 28, 1995.
- [178] D. El Kharrat, O. Sandre, P. Licinio, and R. Perzynski. Adsorption of magnetic nanoparticles onto polyacrylamide chains in dilute polymer solutions and ferrogel networks. In Tokuyama, M. and Oppenheim, I., editor, *Slow Dynamics in Complex Systems*, volume 708 of *AIP Conference Proceedings*, pages 122–123. Tohoku Univ, Inst Fluid Sci ; Minist Educ, Culture, Sports, Sci & Technol Japan, AMER INST PHYSICS, 2004. 3rd International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, Sendai, JAPAN, Nov 03-08, 2003.
- [179] Z. Y. Ou and M. Muthukumar. Entropy and enthalpy of polyelectrolyte complexation : Langevin dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 124(15), Apr 21 2006.
- [180] S. Asakura and F. Oosawa. On Interaction Between 2 Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules. *Journal of Chemical Physics*, 22(7) :1255–1256, 1954.
- [181] R. Roth, B. Gotzelmann, and S. Dietrich. Depletion forces near curved surfaces. *Physical Review Letters*, 83(2) :448–451, Jul 12 1999.
- [182] B. Gotzelmann, R. Roth, S. Dietrich, M. Dijkstra, and R. Evans. Depletion potential in hard-sphere fluids. *Europhysics Letters*, 47(3) :398–404, Aug 1 1999.
- [183] R. Tuinier, P. A. Smith, W. C. K. Poon, S. U. Egelhaaf, D. G. A. L. Aarts, H. N. W. Lekkerkerker, and G. J. Fleer. Phase diagram for a mixture of colloids and polymers with equal size. *Europhysics Letters*, 82(6), Jun 2008.
- [184] W. P. Wuelfing, S. M. Gross, D. T. Miles, and R. W. Murray. Nanometer gold clusters protected by surface-bound monolayers of thiolated poly(ethylene glycol) polymer electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 120(48) :12696–12697, Dec 9 1998.
- [185] I. Fundeanu, H. C. van der Mei, A. J. Schouten, and H. J. Busscher. Polyacrylamide brush coatings preventing microbial adhesion to silicone rubber. *Colloids and Surfaces B – Biointerfaces*, 64(2) :297–301, Jul 15 2008.
- [186] S. C. Liufu, H. N. Mao, and Y. P. Li. Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1) :155–163, Jan 1 2005.
- [187] A. Sehgal, Y. Lalatonne, J.-F. Berret, and M. Morvan. Precipitation-redispersion of cerium oxide nanoparticles with poly(acrylic acid) : Toward stable dispersions. *Langmuir*, 21(20) :9359–9364, Sep 27 2005.
- [188] F. Vongoleler and M. Muthukumar. Adsorption of Polyelectrolytes onto Curved Surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 100(10) :7796–7803, May 15 1994.

- [189] P. Chodanowski and S. Stoll. Polyelectrolyte adsorption on charged particles in the Debye-Huckel approximation. A Monte Carlo approach. *Macromolecules*, 34(7) :2320–2328, Mar 27 2001.
- [190] M. Brynda, P. Chodanowski, and S. Stoll. Polyelectrolyte-particle complex formation. Polyelectrolyte linear charge density and ionic concentration effects. Monte Carlo simulations. *Colloid and Polymer Science*, 280(9) :789–797, Sep 2002.
- [191] S. Stoll and P. Chodanowski. Polyelectrolyte adsorption on an oppositely charged spherical particle. Chain rigidity effects. *Macromolecules*, 35(25) :9556–9562, Dec 3 2002.
- [192] R. J. Allen and P. B. Warren. Complexation and phase behavior of oppositely charged polyelectrolyte/macroion systems. *Langmuir*, 20(5) :1997–2009, Mar 2 2004.
- [193] R. Podgornik and W. M. Saslow. Long-range many-body polyelectrolyte bridging interactions. *Journal of Chemical Physics*, 122(20), May 22 2005.
- [194] K. Ariga, J. P. Hill, M. V. Lee, A. Vinu, R. Charvet, and S. Acharya. Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(1), Jan-Mar 2008.
- [195] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Colloid Science. Academic Press Inc., 2nd ed. edition, 1991.
- [196] R. Nagarajan and E. Ruckenstein. Theory of Surfactant Self-Assembly – A Predictive Molecular Thermodynamic Approach. *Langmuir*, 7(12) :2934–2969, Dec 1991.
- [197] P. Oswald and P. Pieranski. *Les Cristaux Liquides, Tome 2 – Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences*. Gordon and Breach, 1^{re}édition edition, 2002.
- [198] P. Alexandridis, U. Olsson, and B. Lindman. A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil). *Langmuir*, 14(10) :2627–2638, May 12 1998.
- [199] L. F. Zhang and A. Eisenberg. Formation of crew-cut aggregates of various morphologies from amphiphilic block copolymers in solution. *Polymers for Advanced Technologies*, 9(10-11) :677–699, Oct-Nov 1998.
- [200] P. D. Petrov, M. Drechsler, and A. H. E. Mueller. Self-Assembly of Asymmetric Poly(ethylene oxide)-block-Poly (n-butyl acrylate) Diblock Copolymers in Aqueous Media to Unexpected Morphologies. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(13) :4218–4225, Apr 2 2009.
- [201] G. Widawski, M. Rawiso, and B. Francois. Self-Organized Honeycomb Morphology of Star-like Polystyrene Films. *Nature*, 369(6479) :387–389, Jun 2 1994.
- [202] I. K. Voets, R. Fokkink, T. Hellweg, S. M. King, P. de Waard, A. de Keizer, and M. A. Cohen Stuart. Spontaneous symmetry breaking : formation of Janus micelles. *Soft Matter*, 5(5) :999–1005, 2009.

- [203] C. Houga, J. Giermanska, S. Lecommandoux, R. Borsali, D. Taton, Y. Gnanou, and J.-F. Le Meins. Micelles and Polymersomes Obtained by Self-Assembly of Dextran and Polystyrene Based Block Copolymers. *Biomacromolecules*, 10(1) :32–40, Jan 2009.
- [204] G. Cristobal, J.-F. Berret, C. Chevallier, R. Talingting-Pabalan, M. Joanicot, and I. Grillo. Phase behavior of polyelectrolyte block copolymers in mixed solvents. *Macromolecules*, 41(5) :1872–1880, Mar 11 2008.
- [205] H. W. Shen, L. F. Zhang, and A. Eisenberg. Multiple pH-induced morphological changes in aggregates of polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) in DMF/H₂O mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, 121(12) :2728–2740, Mar 31 1999.
- [206] L. F. Zhang and A. Eisenberg. Morphogenic effect of added ions on crew-cut aggregates of polystyrene-b-poly(acrylic acid) block copolymers in solutions. *Macromolecules*, 29(27) :8805–8815, Dec 30 1996.
- [207] L. F. Zhang and A. Eisenberg. Structures of “crew-cut” aggregates of polystyrene-b-poly(acrylic acid) diblock copolymers. *Macromolecular Symposia*, 113 :221–232, Feb 1997. 2nd International Symposium on Molecular Order and Mobility in Polymer Systems, St Petersburg, RUSSIA, May 21-24, 1996.
- [208] M. A. Cohen Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Mueller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, and S. Minko. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature Materials*, 9(2) :101–113, Feb 2010.
- [209] B. Hofs, A. de Keizer, S. van der Burgh, F. A. M. Leermakers, M. A. Cohen Stuart, P.-E. Millard, and A. H. E. Mueller. Complex coacervate core microemulsions. *Soft Matter*, 4(7) :1473–1482, 2008.
- [210] P. Lemieux, S. V. Vinogradov, C. L. Gebhart, N. Guerin, G. Paradis, H. K. Nguyen, B. Ochietti, Y. G. Suzdaltseva, E. V. Bartakova, T. K. Bronich, Y. St-Pierre, V. Y. Alakhov, and A. V. Kabanov. Block and graft copolymers and Nanogel (TM) copolymer networks for DNA delivery into cell. *Journal of Drug Targeting*, 8(2) :91–105, 2000.
- [211] B. L. Frankamp, A. K. Boal, and V. M. Rotello. Controlled interparticle spacing through self-assembly of Au nanoparticles and poly(amidoamine) dendrimers. *Journal of the American Chemical Society*, 124(51) :15146–15147, Dec 25 2002.
- [212] L. Qi, J.-P. Chapel, J.-C. Castaing, J. Fresnais, and J.-F. Berret. Organic versus hybrid coacervate complexes : co-assembly and adsorption properties. *Soft Matter*, 4(3) :577–585, 2008.
- [213] Jian Lu and Shuli Ma and Jiayu Sun and Chunchao Xia and Chen Liu and Zhiyong Wang and Xuna Zhao and Fabao Gao and Qiyong Gong and Bin Song and Xintao Shuai and Hua Ai and Zhongwei Gu. Manganese ferrite nanoparticle micellar nanocomposites as MRI contrast agent for liver imaging. *Biomaterials*, 30(15) :2919 – 2928, 2009. .
- [214] R. Sondjaja, T. A. Hatton, and M. K. C. Tam. Clustering of magnetic nanoparticles using a double hydrophilic block copolymer, poly(ethylene

- oxide)-b-poly(acrylic acid). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(16) :2393–2397, Aug 2009.
- [215] I. K. Voets, A. de Keizer, and M. A. Cohen Stuart. Complex coacervate core micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 147-48(Sp. Iss. SI) :300–318, Mar-Jun 2009.
- [216] R. de Vries and M. A. Cohen Stuart. Theory and simulations of macroion complexation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(5) :295–301, Nov 2006.
- [217] L. Qi, J.-P. Chapel, J.-C. Castaing, J. Fresnais, and J.-F. Berret. Stability and adsorption properties of electrostatic complexes : Design of hybrid nanostructures for coating applications. *Langmuir*, 23(24) :11996–11998, Nov 20 2007.
- [218] Ling Qi. *Design of hybrid organic-inorganic nanostructures via electrostatic assembly in solution and at interfaces*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie – Paris 6, Paris, juin 2009.
- [219] J.-P. Chapel, J.-C. Castaing, and L. Qi. Modified Surfaces comprising nanoscale inorganic oxide particles. Patent WO 2009045327, 04/09/2008.
- [220] J. Fresnais, C. Lavelle, and J.-F. Berret. Nanoparticle Aggregation Controlled by Desalting Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(37) :16371–16379, Aug 2009.
- [221] E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J.-C. Bacri, and R. Perzynski. Alternating magneto-birefringence of ionic ferrofluids in crossed fields. *European Physical Journal B*, 21(1) :19–29, May 2001.
- [222] sous la direction d'Étienne du Trémolet de Lacheisserie. *Magnétisme, I – Fondements*. Collection Grenoble Sciences. EDP Sciences, 2000.
- [223] E. Hasmonay, E. Dubois, J.-C. Bacri, R. Perzynski, Y. L. Raikher, and V. I. Stepanov. Static magneto-optical birefringence of size-sorted gamma-Fe₂O₃ nanoparticles. *European Physical Journal B*, 5(4) :859–867, Oct 1998.
- [224] Yu. L. Raikher and M. I. Shliomis. The Effective-Field Method in the Orientational Kinetics of Magnetic Fluids and Liquid-Crystals. In *Relaxation Phenomena in Condensed matter*, volume 87 of *Advances in Chemical Physics*, pages 595–751. John Wiley & Sons Inc, 1994.
- [225] M. V. Avdeev, E. Dubois, G. Meriguet, E. Wandersman, V. M. Garamus, A. V. Feoktystov, and R. Perzynski. Small-angle neutron scattering analysis of a water-based magnetic fluid with charge stabilization : contrast variation and scattering of polarized neutrons. *Journal of Applied Crystallography*, 42(Part 6) :1009–1019, Dec 2009.
- [226] A. O. Ivanov and O. B. Kuznetsova. Magnetic properties of dense ferrofluids : An influence of interparticle correlations. *Physical Review E*, 64(4, Part 1), Oct 2001.
- [227] B. J. Lemaire, P. Davidson, J. Ferre, J.-P. Jamet, D. Petermann, P. Panine, I. Dozov, and J.-P. Jolivet. Physical properties of aqueous suspensions of goethite (alpha-FeOOH) nanorods - Part I : In the isotropic phase. *European Physical Journal E*, 13(3) :291–308, Mar 2004.

- [228] D. Jamon, F. Donatini, A. Siblini, F. Royer, R. Perzynski, V. Cabuil, and S. Neveu. Experimental investigation on the magneto-optic effects of ferrofluids via dynamic measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(9) :1148–1154, May 2009.
- [229] L. Onsager. The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4) :627–659, 1949.
- [230] K. Erglis, L. Alberte, and A. Cebers. Thermal fluctuations of non-motile magnetotactic bacteria in AC magnetic fields. *Magnetohydrodynamics*, 44(3) :223–236, Jul-Sep 2008.
- [231] T. R. Kline, W. F. Paxton, T. E. Mallouk, and A. Sen. Catalytic nanomotors : Remote-controlled autonomous movement of striped metallic nanorods. *Angewandte Chemie – International Edition*, 44(5) :744–746, 2005.
- [232] H. Singh, P. E. Laibinis, and T. A. Hatton. Rigid, superparamagnetic chains of permanently linked beads coated with magnetic nanoparticles. Synthesis and rotational dynamics under applied magnetic fields. *Langmuir*, 21(24) :11500–11509, Nov 22 2005.
- [233] G. Helgesen, P. Pieranski, and A. T. Skjeltorp. Nonlinear Phenomena in Systems of Magnetic Holes. *Physical Review Letters*, 64(12) :1425–1428, Mar 19 1990.
- [234] G. Helgesen, P. Pieranski, and A. T. Skjeltorp. Dynamic behavior of simple magnetic hole systems. *Phys. Rev. A*, 42(12) :7271–7280, Dec 1990.
- [235] B. H. McNaughton, R. R. Agayan, R. Clarke, R. G. Smith, and R. Kopelman. Single bacterial cell detection with nonlinear rotational frequency shifts of driven magnetic microspheres. *Applied Physics Letters*, 91(22), Nov 26 2007.
- [236] P. Dhar, C. D. Swayne, T. M. Fischer, T. Kline, and A. Sen. Orientations of overdamped magnetic nanorod-gyroscopes. *Nano Letters*, 7(4) :1010–1012, Apr 2007.
- [237] A. Cēbers and M. Ozols. Dynamics of an active magnetic particle in a rotating magnetic field. *Physical Review E*, 73(2) :021505, 2006.
- [238] K. Erglis, Q. Wen, V. Ose, A. Zeltins, A. Sharipo, P. A. Janmey, and A. Cebers. Dynamics of magnetotactic bacteria in a rotating magnetic field. *Biophysical Journal*, 93(4) :1402–1412, Aug 2007.
- [239] A. Cebers and I. Javaitis. Dynamics of a flexible magnetic chain in a rotating magnetic field. *Physical Review E*, 69(2, Part 1), Feb 2004.
- [240] S. L. Biswal and A. P. Gast. Rotational dynamics of semiflexible paramagnetic particle chains. *Physical Review E*, 69(4, Part 1), Apr 2004.
- [241] P. Tierno, J. Claret, F. Sagues, and A. Cebers. Overdamped dynamics of paramagnetic ellipsoids in a precessing magnetic field. *Physical Review E*, 79(2, Part 1), Feb 2009.
- [242] D. Letellier, O. Sandre, C. Menager, V. Cabuil, and M. Lavergne. Magnetic tubules. *Materials Science & Engineering C – Biomimetic and Supramolecular Systems*, 5(2) :153–162, Dec 1997.

- [243] A. R. Bausch, W. Moller, and E. Sackmann. Measurement of local viscoelasticity and forces in living cells by magnetic tweezers. *Biophysical Journal*, 76(1, Part 1) :573–579, Jan 1999.
- [244] H. Brutzer, N. Luzzietti, D. Klaue, and R. Seidel. Energetics at the DNA Supercoiling Transition. *Biophysical Journal*, 98(7) :1267–1276, Apr 7 2010.
- [245] R. Massart and V. Cabuil. Effect of Some Parameters on the Formation of Colloidal Magnetite in Alkaline-Medium – Yield and Particle-Size Control. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 84(7-8) :967–973, Jul-Aug 1987.
- [246] S. Lefebure, E. Dubois, V. Cabuil, S. Neveu, and R. Massart. Monodisperse magnetic nanoparticles : Preparation and dispersion in water and oils. *Journal of Materials Research*, 13(10) :2975–2981, Oct 1998.
- [247] R. Massart. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Transactions on Magnetism*, 17(2) :1247–1248, 1981.
- [248] J.-P. Jolivet, R. Massart, and J.-M. Fruchart. Synthesis and Physicochemical Study of Non-Surfactant Magnetic Colloids in an Aqueous-Medium. *Nouveau Journal de Chimie – New Journal of Chemistry*, 7(5) :325–331, 1983.
- [249] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, and E. Hasmonay. Preparation and Properties of Monodisperse Magnetic Fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149(1-2) :1–5, Aug 1995. 7th International Conference on Magnetic Fluids (ICMF 7), Bhavnagar, INDIA, Jan 07-14, 1995.
- [250] R. Tadmor, R. E. Rosensweig, J. Frey, and J. Klein. Resolving the puzzle of ferrofluid dispersants. *Langmuir*, 16(24) :9117–9120, Nov 28 2000.
- [251] S. Desset, O. Spalla, P. Lixon, and B. Cabanet. From powders to dispersions in water : Effect of adsorbed molecules on the redispersion of alumina particles. *Langmuir*, 17(21) :6408–6418, Oct 16 2001.
- [252] B. Chanteau, J. Fresnais, and J.-F. Berret. Electrosteric Enhanced Stability of Functional Sub-10 nm Cerium and Iron Oxide Particles in Cell Culture Medium. *Langmuir*, 25(16) :9064–9070, Aug 18 2009.
- [253] H. Y. Wang, J. X. Shen, and J. F. Qian. Magneto-Optic Faraday-Rotation of Sputtered gamma-Fe₂O₃ Film. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 73(1) :103–105, May 1988.
- [254] sous la direction d'Étienne du Trémolet de Lacheisserie. *Magnétisme, II – Matériaux et applications*. Collection Grenoble Sciences. EDP Sciences, 2000.
- [255] R. Aquino, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois, and R. Perzynski. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Physical Review B*, 72(18), Nov 2005.
- [256] F. Gazeau, J.-C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, and E. Dubois. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles : evidence of surface effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 186(1-2) :175–187, Jul 1998.

- [257] F. Gazeau, V. Shilov, J.-C. Bacri, E. Dubois, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, and V. I. Stepanov. Magnetic resonance of nanoparticles in a ferrofluid : evidence of thermofluctuational effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 202(2-3) :535–546, Aug 1999.
- [258] L. Néel. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. *Journal de Physique et le Radium*, 15(4) :225–239, 1954.
- [259] F. Bentivegna, M. Nyvlt, J. Ferre, J. P. Jamet, A. Brun, S. Visnovsky, and R. Urban. Magnetically textured gamma-Fe₂O₃ nanoparticles in a silica gel matrix : Optical and magneto-optical properties. *Journal of Applied Physics*, 85(4) :2270–2278, Feb 15 1999.
- [260] A.I. Vogel. *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*. ELBS, Longman, New York, NY, 4th ed. edition, 1978.
- [261] G. Charlot. *Les Méthodes de Chimie Analytique*. Masson, Paris, 1966. p. 737.
- [262] Jean-Louis Halary et Françoise Lauprêtre. *De la macromolécule au matériau polymère*. Collection Échelles. Éditions Belin, 2006.
- [263] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, ithaca edition, 1953.
- [264] P.-G. de Gennes. *Scaling Concept in Polymer Physics*. Cornell University Press, ithaca edition, 1979.
- [265] B. Zhao and W. J. Brittain. Polymer brushes : surface-immobilized Macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 25(5) :677–710, Jun 2000.
- [266] S. Alexander. Polymer Adsorption on Small Spheres – Scaling Approach. *Journal de Physique*, 38(8) :977–981, 1977.
- [267] S. Alexander. Adsorption of Chain Molecules with a Polar Head – A Scaling Description. *Journal de Physique*, 38(8) :983–987, 1977.
- [268] P.-G. de Gennes. Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules*, 13(5) :1069–1075, 1980.
- [269] P.-G. de Gennes. Polymers at an Interface – A Simplified View. *Advances in Colloid and Interface Science*, 27(3-4) :189–209, Jul 1987.
- [270] S. T. Milner, T. A. Witten, and M. E. Cates. Theory of the Grafted Polymer Brush. *Macromolecules*, 21(8) :2610–2619, Aug 1988.
- [271] S. T. Milner. Polymer Brushes. *Science*, 251(4996) :905–914, Feb 22 1991.
- [272] M. Daoud and J.-P. Cotton. Star Shaped Polymers – A Model for the Conformation and its Concentration-Dependence. *Journal de Physique*, 43(3) :531–538, 1982.
- [273] R. Hariharan, C. Biver, J. Mays, and W. B. Russel. Ionic strength and curvature effects in flat and highly curved polyelectrolyte brushes. *Macromolecules*, 31(21) :7506–7513, Oct 20 1998.
- [274] T. A. Witten and P. A. Pincus. Colloid Stabilization by Long Grafted Polymers. *Macromolecules*, 19(10) :2509–2513, Oct 1986.
- [275] Rhodia. Macromolecular Design via Interchange of Xanthate. Patent WO 9858974.

- [276] G. S. Manning. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions i. colligative properties. *Journal of Chemical Physics*, 51 :924–933, August 1969.
- [277] Ivan Lucas. *Réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées : Phénomènes électrocinétiques à l'échelle nanométrique, Transfert électronique en milieu colloïdal*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2007.
- [278] Y Talmon. Cryo-TEM of Complex Fluids – Recent Developpements and Novel Applications. *Ultramicroscopy*, 32(2) :195, Feb 1990.
- [279] D. Lairez and J. Pelta. cours en ligne “diffusion de neutrons aux petits angles : application à l'étude des macromolécules biologiques en solution”. http://www-11b.cea.fr/cours/Cours_DNPA_Bio.pdf, 2004.
- [280] D. Lairez and J. Pelta. Diffusion de neutrons aux petits angles : application à l'étude des macromolécules biologiques en solution. *Journal de Physique Lettres IV France*, 1 :Pr1–1–25, 2004.
- [281] J. Oberdisse and B. Demé. Structure of latex-silica nanocomposite films : A small-angle neutron scattering study. *Macromolecules*, 35(11) :4397–4405, May 21 2002.
- [282] P. Meakin. *On Growth and Form*. Martinus Nijhoff Publishers, Boston, h. e. stanley and n. ostrowsky, eds. edition, 1986.
- [283] S. Foner. Vibrating Sample Magnetometer, 17/02/1970.
- [284] S. Foner. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7) :548–557, 1959.
- [285] D. E. Koppel. Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation spectroscopy – Method of Cumulants. *Journal of Chemical Physics*, 57(11) :4814–&, 1972.
- [286] S. W. Provencher. A Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral-Equations. *Computer Physics Communications*, 27(3) :213–227, 1982.
- [287] S. W. Provencher. Contin - A General-Purpose Constrained Regularization Program for Inverting Noisy Linear Algebraic and Integral-Equations. *Computer Physics Communications*, 27(3) :229–242, 1982.
- [288] Shaw, D. J. *Introduction to Colloid and surface chemistry*. Butterworths, London, 3rd ed. edition, 1980.
- [289] R. W. OBrien and L. R. White. Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle. *Journal of the Chemical Society – Faraday Transactions II*, 74(Part 9) :1607–1626, 1978.
- [290] D. C. Henry. The cataphoresis of suspended particles Part I - The equation of cataphoresis. *Proceedings of the Royal Society of London Series A – Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 133(821) :106–129, Sep 1931.
- [291] J.-C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, and D. Salin. Ferrofluid Viscometer. *Journal de Physique Lettres*, 46(24) :1199–1205, Dec 15 1985.

- [292] Neveu-Prin, S. and Tourinho, F. A. and Bacri, J.-C. and Perzynski, R. Magnetic birefringence of cobalt ferrite ferrofluids. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 80(1) :1 – 10, 1993. .
- [293] E. Wandersman, V. Dupuis, E. Dubois, and R. Perzynski. Rotational dynamics and aging in a magnetic colloidal glass. *Physical Review E*, 80(4, Part 1), Oct 2009.
- [294] T. A. Waigh. Microrheology of complex fluids. *Reports on Progress in Physics*, 68(3) :685–742, Mar 2005.
- [295] R. R. Brau, J. M. Ferrer, H. Lee, C. E. Castro, B. K. Tam, P. B. Tarsa, P. Matsudaira, M. C. Boyce, R. D. Kamm, and M. J. Lang. Passive and active microrheology with optical tweezers. *Journal of Optics A – Pure and Applied Optics*, 9(8, Sp. Iss. SI) :S103–S112, Aug 2007.
- [296] Barnes, H. A. Thixotropy – A review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70(1-2) :1–33, May 1997.
- [297] I. T. Lucas, S. Durand-Vidal, E. Dubois, J. Chevalet, and P. Turq. Surface charge density of maghemite nanoparticles : Role of electrostatics in the proton exchange. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(50) :18568–18576, Dec 20 2007.
- [298] A. Brulet, V. Thevenot, D. Lairez, S. Lecommandoux, W. Agut, S. P. Armes, Jianzong Du, and S. Desert. Toward a new lower limit for the minimum scattering vector on the very small angle neutron scattering spectrometer at Laboratoire Leon Brillouin. *Journal of Applied Crystallography*, 41(Part 1) :161–166, Feb 2008.
- [299] A. Bunde and S. Havlin. *Fractals and Disordered Systems*. Springer, Berlin, bunde havlin ed. edition, 1996.
- [300] P. M. Mors, R. Botet, and R. Jullien. Cluster-cluster aggregation with dipolar interactions. *Journal of Physics A – Mathematical and General*, 20(15) :L975–L980, Oct 21 1987.
- [301] P. Stepanek, R. Perzynski, M. Delsanti, and M. Adam. Osmotic compressibility measurements on semidilute polystyrene cyclohexane solutions. *Macromolecules*, 17(11) :2340–2343, 1984.
- [302] M. T. Valentine, A. K. Popp, D. A. Weitz, and P. D. Kaplan. Microscope-based static light-scattering instrument. *Optics Letters*, 26(12) :890–892, Jun 15 2001.
- [303] P. D. Kaplan, V. Trappe, and C. A. Weitz. Light-scattering microscope. *Applied Optics*, 38(19) :4151–4157, Jul 1 1999.
- [304] A. Duri and L. Cipelletti. Length scale dependence of dynamical heterogeneity in a colloidal fractal gel. *Europhysics Letters*, 76(5) :972–978, Dec 2006.
- [305] G. Meriguet, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski. Rotational arrest in a repulsive colloidal glass. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 18(45) :10119–10132, Nov 15 2006.
- [306] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, and J. Servais. Magnetic transient birefringence of ferrofluids - particle-size determination. *Journal de Physique*, 48(8) :1385–1391, Aug 1987.

- [307] I. Lucas, E. Dubois, J. Chevalet, S. Durand-Vidal, and P. Turq. à paraître. 2010.
- [308] J. Luetzenkirchen, J. F. Boily, L. Gunneriusson, L. Loevgren, and S. Sjoeborg. Protonation of different goethite surfaces - Unified models for NaNO₃ and NaCl media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(1) :155–165, Jan 1 2008.
- [309] Z. Abbas, C. Labbez, S. Nordholm, and E. Ahlberg. Size-dependent surface charging of nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(15) :5715–5723, Apr 17 2008.
- [310] S. Mossa, F. Sciortino, P. Tartaglia, and E. Zaccarelli. Ground-state clusters for short-range attractive and long-range repulsive potentials. *Langmuir*, 20(24) :10756–10763, Nov 23 2004.
- [311] J. Fresnais, J.-F Berret, B. Frka-Petesic, O. Sandre, and R. Perzynski. Electrostatic Co-Assembly of Iron Oxide Nanoparticles and Polymers : Towards the Generation of Highly Persistent Superparamagnetic Nanorods. *Advanced Materials*, 20(20) :3877+, Oct 17 2008.
- [312] D. Taton, A. Z. Wilczewska, and M. Destarac. Direct synthesis of double hydrophilic statistical di- and triblock copolymers comprised of acrylamide and acrylic acid units via the MADIX process. *Macromolecular Rapid Communications*, 22(18) :1497–1503, Dec 28 2001.
- [313] B. Frka-Petesic, J. Fresnais, J.-F Berret, V. Dupuis, R. Perzynski, and O. Sandre. Stabilization and controlled association of superparamagnetic nanoparticles using block copolymers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(7) :667–670, Apr 2009. 4th Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, RUSSIA, Jun 20-25, 2008.
- [314] C. Wilhelm, F. Gazeau, J. Roger, J. N. Pons, M. F. Salis, R. Perzynski, and J.-C. Bacri. Binding of biological effectors on magnetic nanoparticles measured by a magnetically induced transient birefringence experiment. *Physical Review E*, 65(3, Part 1), Mar 2002.
- [315] J. Fresnais, J.-F. Berret, L. Qi, J.-P. Chapel, J.-C. Castaing, O. Sandre, B. Frka-Petesic, R. Perzynski, J. Oberdisse, and F. Cousin. Universal scattering behavior of coassembled nanoparticle-polymer clusters. *Physical Review E*, 78(4, Part 1), Oct 2008.
- [316] S. Forster, B. Berton, H. P. Hentze, E. Kramer, M. Antonietti, and P. Lindner. Lyotropic phase morphologies of amphiphilic block copolymers. *Macromolecules*, 34(13) :4610–4623, Jun 19 2001.
- [317] R. Ivanova, B. Lindman, and P. Alexandridis. Effect of glycols on the self-assembly of amphiphilic block copolymers in water. 1. Phase diagrams and structure identification. *Langmuir*, 16(8) :3660–3675, Apr 18 2000.
- [318] D. El Kharrat, O. Sandre, R. Perzynski, F. Checot, and S. Lecommandoux. Self-assembly of polymers or copolymers and ferrofluids leading to either 1-d, 2-d or 3-d aggregates decorated with magnetic nanoparticles. page arXiv :0709.3514v1, Sendai (Tohoku University), Japan, 2003. Proceedings of the 9th Japanese-French seminar on Magnetic Fluids – 9th Japanese-French seminar on Magnetic Fluids.

- [319] O. Griot and Kitchene J. A. Role of Surface Silanol Groups in Flocculation of Silica Suspensions by Polyacrylamide .1. Chemistry of Adsorption Process. *Transactions of the Faraday Society*, 61(509P) :1026–&, 1965.
- [320] M. Yan, J. Fresnais, and J.-F. Berret. Growth mechanism of nanostructured superparamagnetic rods obtained by electrostatic co-assembly. *Soft Matter*, 6(9) :1997–2005, 2010.
- [321] J. Fresnais, E. Ishow, O. Sandre, and J.-F. Berret. Electrostatic Co-assembly of Magnetic Nanoparticles and Fluorescent Nanospheres : A Versatile Approach Towards Bimodal Nanorods. *Small*, 5(22) :2533–2536, Nov 16 2009.
- [322] Ola, S. A. and Usman G. A. and Odunaike, A. A. and Kollere, S. M. and Aji-boye, P. O. and Adeleke, A. O. Pilot Scale Froth Flotation Studies To Upgrade Nigerian Itakpe Sinter Grade Iron Ore To A Midrex-Grade Super-Concentrate. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 8(5) :405–416, 2009.
- [323] M. I. Shliomis and V. I. Stepanov. Frequency dependence and long time relaxation of the susceptibility of the magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 122(1-3) :176 – 181, 1993.
- [324] Yu. L. Raikher and V. I. Stepanov. Dynamic birefringence in ferrocolloids in crossed fields : Interaction of magnetic and mechanical orientational degrees of freedom. *Colloid Journal*, 65(1) :65–77, Jan-Feb 2003.
- [325] J.-C. Bacri and D. Gorse. Critical-Behavior of the Elastic Constant and the Friction Coefficient in the Gel Phase of Gelatin. *Journal de Physique*, 44(8) :985–991, 1983.
- [326] J.-C. Bacri, D. Salin, and R. Massart. Study of the Deformation of Ferrofluid Droplets in a Magnetic-Field. *Journal de Physique Lettres*, 43(6) :L179–L184, 1982.
- [327] J. Fresnais, J.-F. Berret, B. Frka-Petesic, O. Sandre, and R. Perzynski. Reorientation kinetics of superparamagnetic nanostructured rods. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 20(49, Sp. Iss. SI), Dec 10 2008. 7th Liquid Matter Conference, Lund, SWEDEN, Jun 27-Jul 01, 2008.
- [328] J. Fresnais, B. Frka-Petesic, O. Sandre, J.-F. Berret, R. Perzynski, and V. Dupuis. Orientational behavior of an assembly of superparamagnetic rods. Sendai, JAPAN, 2010. ICMF12, Physics Procedia.
- [329] N. Pottier. Out of equilibrium generalized Stokes-Einstein relation : determination of the effective temperature of an aging medium. *Physica A – Statistical Mechanics and its Applications*, 345(3-4) :472–484, Jan 15 2005.
- [330] B. Abou and F. Probing a nonequilibrium einstein relation in an aging colloidal glass. *Physical Review Letters*, 93(16) :160603, Oct 2004.
- [331] B. Abou, F. Gallet, P. Monceau, and N. Pottier. Generalized Einstein Relation in an aging colloidal glass. *Physica A – Statistical Mechanics and its Applications*, 387(14) :3410–3422, Jun 1 2008.
- [332] J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering : With Applications To Chemistry, Biology, And Physics*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976.

RÉSUMÉ : Des nanoparticules magnétiques (NPM) de ferrite sont ici assemblées en petits agrégats nanométriques dispersés en milieu aqueux en jouant sur le potentiel d'interaction entre particules ou à l'aide de copolymères partiellement adsorbants.

– Dans un premier temps, des agrégats de NPM seules sont obtenus en intervenant uniquement sur le potentiel d'interaction entre NPM, en modulant la force ionique et le pH du milieu, soit la longueur d'écran de Debye et les charges de surface. Les dispersions obtenues évoluent dans le temps vers des gels thixotropes.

– Des agrégats composites sont ensuite obtenus par complexation électrostatique avec un copolymère de PTEA-PAM partiellement adsorbant. Deux voies de synthèse ont été explorées, la première par mélange direct et la seconde, réalisée en trois temps, par ajout de sel puis mélange et enfin dialyse. Selon la voie choisie, les objets obtenus, stables en solution, forment des objets fractals ou denses, formés d'un cœur magnétique et d'une couronne externe de polymère assurant une répulsion stérique et limitant leur taille. Une complexation sous champ magnétique statique permet l'élaboration de bâtonnets composites aux fortes propriétés magnétiques et de longueurs allant de quelques microns à environ 50 μm .

– Différentes techniques sont utilisées : la MET pour la morphologie des agrégats, la diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles pour sonder l'organisation des NPM au sein des agrégats, la SLS pour déterminer la stœchiométrie de la complexation, la DLS pour les mesures de tailles hydrodynamiques quantifiant le volume des couronnes externes. Les propriétés magnétiques des agrégats sont sondées par des mesures d'aimantation et des mesures statiques et dynamiques de biréfringence magnéto-optique. Les comportements sous champ dépendant du temps des bâtonnets composites sont aussi testés en microscopie optique.

MOTS-CLÉS : Nanoparticules magnétiques ; agrégats auto-assemblés ; copolymères diblocs ; transition sol-gel ; Diffusion de rayonnement aux petits angles ; biréfringence magnéto-optique ; micro-rhéologie ; magnétisme.

ABSTRACT : Magnetic nanoparticles (MNPs) made of iron oxides are used as main components to obtain magnetic nanosized aggregates dispersed in aqueous media, either by tuning the interparticle interaction potential or by using semi-adsorbing copolymers.

– Clusters of MNP's are obtained by solely adjusting the interparticle potential. The ionic strength and the pH of the aqueous carrier tune the screening Debye length and the surface charge of the nanoparticles. These dispersions present ageing properties and evolve towards thixotropic gels.

– Composite nanoclusters are then obtained by electrostatic complexation with a cationic-neutral copolymer PTEA-PAM. They are stable with a tunable size and a core-shell structure. A polymer brush, providing the clusters with a steric interaction and driving their finite size, surrounds the compact structure of MNP's. Under static magnetic field, elongated nanorods are produced with a length ranging between a few microns and roughly 50 μm .

– The core-shell structure is investigated by several techniques : TEM gives us the cluster morphology, Small Angle X-rays and Neutrons Scattering allow to probe the MNP's organisation inside the core structure, Static Light Scattering is used to study stoichiometry of the MNPs and copolymers complexation, while Dynamic Light Scattering gives a hydrodynamical estimation of the external shell of the clusters. We focus on the magnetic properties of the clusters by combining magnetization measurements and magneto-induced birefringence. The behaviour of nanorods under time-dependent magnetic fields is finally investigated by optical microscopy.

KEY-WORDS : magnetic nanoparticles; self-assembled clusters; diblock copolymers; colloidal gelation; small angles scattering; magneto-optical birefringence; micro-rheology; magnetism.
