UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT
DROIT D'AUTEUR

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document. Toute contrefaçon, plagiat ou reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
34 COURS LÉOPOLD — CS 25233
54052 NANCY CEDEX
TÉL : 03 54 50 54 00
CONTACT@UNIV-LORRAINE.FR
WWW.UNIV-LORRAINE.FR

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

Docteur de l'université de Lorraine

Mention : Physique

Par

Abdelkerim Hassan HAMID

Auto-assemblage de particules magnétiques anisotropes

Soutenue le 18 novembre 2025

Membres du jury :

M. Hervé Mohrbach	Professeur des Universités, *Université de Lorraine*	Président du jury
M. Thierry Charitat	Professeur des Universités, *Université de Strasbourg*	Rapporteur
M. Jean-Guillaume Malherbe	Professeur des Universités, *Université Paris-Est Créteil*	Rapporteur
Mme Laura Alvarez	Maître de Conférences, *Université de Bordeaux*	Examinatrice
Mme Hong Xu	Professeur des Universités, *Université de Lorraine*	Directrice de thèse
Mme Lydiane Bécu	Maître de Conférences, *Université de Lorraine*	Co-Directrice de thèse
M. David Gonzalez-Rodriguez	Maître de Conférences HDR, *Université de Lorraine*	Co-encadrant et invité

Laboratoire de Chimie et Physique – Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC), Université de Lorraine

Table des matières

1 Introduction générale **2**

2 Auto-assemblage des particules paramagnétiques : principes fondamentaux et état de l'art **6**

2.1 Introduction 6

2.1.1 Magnétisme 7

2.1.2 Types de comportement magnétique des matériaux 7

2.1.3 Moment dipolaire magnétique 8

2.1.4 Interaction dipolaire magnétique 9

2.1.5 Paramètre de couplage magnétique 10

2.2 État de l'art 11

2.2.1 Chaînes 13

2.2.1.1 Champ magnétique statique 14

2.2.1.2 Réticulation de particules magnétiques aminées avec du glutaraldéhyde 14

2.2.1.3 Champ magnétique tournant 15

2.2.2 Auto-assemblage en agrégats 17

2.2.2.1 Interactions dipolaires et champ magnétique 18

2.2.2.2 Hétérogénéité des particules et complexité structurale 19

2.2.2.3 Rôle de l'environnement : interfaces, confinement et surface 20

2.2.2.4 Transitions de phase et propriétés mécaniques 21

2.2.2.5 Dynamique de rotation et couplage viscoélastique 21

3 Dynamique de chaînes permanentes superparamagnétiques sous champ magnétique tournant à haute fréquence **26**

3.1 Fabrication des chaînes permanentes 27

3.1.1 Caractéristiques des particules 27

3.1.2 Protocole de fabrication des chaînes . . . 28
3.1.3 Optimisation des paramètres de fabrication des chaînes . . . 32
3.1.4 Préparation de l'échantillon pour l'étude dynamique . . . 34
3.2 Dispositif expérimental et modélisation physique . . . 35
3.2.1 Définition du champ magnétique tournant . . . 35
3.2.2 Dispositif expérimental . . . 37
3.3 Méthodes d'analyse des données . . . 39
3.4 Dynamique des chaînes permanentes sous un champ magnétique circulaire . 41
3.4.1 Modèle théorique de la dynamique de chaîne permanente . . . 41
3.4.2 Dépendance de la longueur . . . 46
3.4.3 Dépendance de l'intensité du champ magnétique . . . 47
3.4.4 Dépendance de la fréquence du champ magnétique . . . 50
3.5 Dynamique des chaînes permanentes sous un champ magnétique elliptique . 53
3.5.1 Influence de l'ellipticité sur la vitesse angulaire des chaînes . . . 53
3.5.2 L'influence de la fréquence du champ magnétique sur l'angle critique 54
3.5.3 Influence de la longueur des chaînes sur l'angle critique . . . 55
3.5.4 Le caractère fluide ou saccadé de la rotation des chaînes . . . 56
3.5.5 Discussion des résultats sous champ elliptique . . . 58
3.6 Conclusion . . . 58

4 Dynamique des agrégats de particules auto-assemblées 61
4.1 Dispositif expérimental . . . 61
4.2 Formation des agrégats . . . 62
4.3 Protocole expérimental pour l'étude de la dynamique des agrégats . . . 63
4.4 Analyse des données expérimentales . . . 65
4.5 Modèle théorique de la rotation des clusters paramagnétiques homogènes . . 67
4.6 Dynamique des agrégats homogènes . . . 70
4.7 Dynamique des agrégats mixtes . . . 71
4.7.1 Dépendance à la composition des agrégats . . . 72
4.7.2 Dépendance à l'intensité du champ magnétique et la composition . . 74
4.8 Approche de segmentation et de suivi des billes dans les agrégations . . . 76
4.9 Conclusion . . . 78

5 Simulation des systèmes colloïdaux auto-organisés à interactions répulsives : principes et état de l'art 81
5.1 Introduction . . . 81

5.1.1 Potentiel de Lennard-Jones . . . 82
5.1.2 Lois du mouvement et formalismes classiques . . . 83
5.1.3 Intégration temporelle . . . 84
5.1.4 Ensembles statistiques . . . 85
5.1.5 Logiciel de dynamique moléculaire . . . 86
5.1.6 Conditions aux limites et géométries de simulation . . . 87
5.1.7 Choix des unités et paramétrisation des systèmes . . . 87
5.2 État de l'art : systèmes à interactions répulsives en 2D . . . 88

6 Simulation de colloïdes binaires répulsifs : auto-organisation et propriétés dynamiques 92

6.1 Configuration et préparation du système . . . 93
6.1.1 Potentiels d'interaction . . . 93
6.1.2 Définition de la boite de simulation . . . 96
6.1.3 Initialisation et équilibrage thermodynamique du système . . . 96
6.2 Méthodes d'analyse du système . . . 97
6.2.1 Analyse structurale . . . 97
6.2.2 Analyse de la dynamique . . . 98
6.2.3 Viscosité et visco-élasticité d'un système . . . 99
6.2.3.1 Fonction d'autocorrélation des contraintes : méthode de calcul 99
6.2.3.2 Formalisme de Green-Kubo pour la viscosité . . . 100
6.2.3.3 Approches empiriques d'ajustement de la fonction de corrélation 101
6.2.3.4 Calcul de la viscosité . . . 101
6.2.3.5 Calcul du module dynamique . . . 102
6.3 Études du système monocomposant . . . 104
6.3.1 Auto-organisation . . . 104
6.3.2 Analyse structurale . . . 108
6.3.3 Analyse de la dynamique . . . 110
6.4 Système binaire de particules de masses égales . . . 113
6.4.1 Étude de la transition de phase . . . 113
6.4.2 Analyse structurale . . . 116
6.4.3 Analyse dynamique . . . 118
6.4.4 Fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement . . . 119
6.4.5 Calcul des modules dynamiques et de la viscosité dynamique . . . 128
6.5 Système binaire avec des particules de masses différentes . . . 134
6.5.1 Transition de phase . . . 134

6.5.2 Analyse structurale 135
6.5.3 Analyse de la dynamique 136
6.5.4 Fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement 137
6.5.5 Analyse des modules dynamiques et de la viscosité dynamique 140
6.6 Conclusion 146

7 Conclusion générale **149**

Remerciements

Les trois années de ma thèse ont été très enrichissantes. Elles m'ont offert la possibilité de participer à l'élaboration du savoir, au cours de laquelle j'ai beaucoup appris, dans un esprit de bienveillance, de pédagogie et de constance.

Cela a été rendu possible grâce aux efforts continus d'encadrement, de transmission, ainsi qu'au climat de bienveillance instauré par ma direction de thèse. J'adresse mes remerciements les plus sincères et toute ma reconnaissance au Professeur XU, au Docteur Bécu et au Docteur Gonzales-Rodriguez. Merci pour l'opportunité que vous m'avez offerte, ainsi que pour les méthodes, les démarches et le savoir transmis.

Je tiens également à remercier M. Jean-Pierre Gobeau pour toute son assistance technique sur le plan matériel durant ma thèse, ainsi que le Docteur Nazir Fazel pour la fabrication du solénoïde utilisé pour la synthèse des chaînes.

Je remercie du fond du cœur ma mère et mon père, piliers de mon cheminement, pour leur amour, leur soutien constant et tout ce qu'ils ont fait pour que je puisse accomplir mes aspirations.

Je tiens également à remercier mes frères et mes sœurs qui, par leurs conseils et leur exemplarité, ont forgé ma personnalité et contribué à la construction de mon parcours. Je remercie aussi toute ma famille, au sens large, pour leur présence, ainsi que pour la chaîne de solidarité et de fraternité qui nous unit.

Enfin, je remercie l'ensemble de mes camarades doctorants que j'ai eu l'occasion de côtoyer ou avec qui j'ai partagé le bureau au sein du laboratoire : Mohammed, Patrick, Abdelmadjid, Stéphanie et Ali.

Je remercie aussi les parents et amis : Mahamat Hissein, Mahamat Baradine, Mahamat Ahmat, Ahmat Nour, Mahamat Ibrahim, Oumar Souleyman, Moubarack Zakaria, Adam Tébir, Ali Nassour, ainsi que toutes les personnes dont les noms auraient été involontairement omis.

Dédicace

Je dédie ce travail de thèse à la mémoire de ma grande sœur, Mahasine.

Ton petit frère.

À la mémoire de mon père.

Ton fils.

Je dédie également ce travail de thèse à ma mère, à mes sœurs et à mes frères, ainsi qu'à toute la famille.

Ton fils, votre frère et votre oncle.

Symboles utilisés

Champs et grandeurs magnétiques

$\mathbf{H}$	Champ magnétique
$\mathbf{B}$	Induction magnétique
Ω	Fréquence du champ magnétique tournant
ω	Vitesse angulaire
$\mathbf{M}$	Aimantation
$\mathbf{M_s}$	Aimantation spontanée
χ_m	Susceptibilité magnétique
μ_0	Perméabilité du vide
μ_r	Perméabilité relative
$\mathbf{m}$	Moment dipolaire magnétique

Particules et agrégats

a	Rayon d'une particule
R_c	Rayon d'un agrégat
$\mathbf{r_{ij}}$	Distance entre les particules i et j

Viscosité et paramètres hydrodynamiques

η_w	Viscosité dynamique de l'eau
ν_w	Viscosité cinématique de l'eau
C	Constante stérique
A	Facteur hydrodynamique
Γ_v	Moment visqueux

Relaxation magnétique et anisotropie

τ_N	Temps de relaxation de Néel
τ_0	Temps de tentative de renversement du moment magnétique
K	Constante d'anisotropie magnétique
λ	Paramètre de couplage magnétique

Angles dans les chaînes et déphasages

β Angle entre les moments magnétiques des billes et l'axe de la chaîne

ψ Angle décrivant le déphasage entre le champ et les moments magnétiques des billes

ϕ Angle entre l'axe des x et l'axe de la chaîne

θ Angle formé entre $\mathbf{H}$ et $\mathbf{r_{ij}}$

Θ Déphasage entre les deux composantes du champ magnétique

Θ_{crit} Angle correspondant à l'arrêt de la rotation d'une chaîne sous champ elliptique

Interactions dipolaires

U_{ij} Potentiel dipolaire

F_{ij} Force d'interaction dipolaire (F_r et F_θ)

Γ_{m1} Couple magnétique d'interaction entre particules alignées

Γ_{m2} Couple magnétique dû au déphasage entre moments magnétiques en chaîne et le champ

Constantes physiques et grandeurs physiques

C_u Constante de Curie

T Température

V Volume

ρ Densité

V Volume

k_B Constante de Boltzmann

η Viscosité

Résumé

L'auto-assemblage colloïdal, par lequel des particules s'organisent spontanément en structures ordonnées sous l'effet de forces d'interaction, constitue un modèle privilégié pour explorer les mécanismes fondamentaux de l'auto-assemblage et offre un fort potentiel applicatif. En médecine, ces assemblages peuvent servir de vecteurs pour le transport ciblé de molécules ou comme micro-robots thérapeutiques ; en micro et nanotechnologies, comme micro-mélangeurs ou capteurs ; et en science des matériaux, ils permettent de concevoir des structures innovantes telles que des cristaux photoniques.

Bien que l'auto-assemblage de particules isotropes ait été largement étudié, les composants réels sont rarement parfaitement symétriques. Les asymétries géométriques, d'interaction ou de masse influencent fortement la structure, la dynamique et les propriétés mécaniques des assemblages, mais leur rôle reste encore partiellement étudié. Cette thèse aborde cette question à travers une approche combinant expériences, théorie et simulations numériques.

Expérimentalement, des chaînes permanentes de particules paramagnétiques ont été synthétisées par réticulation chimique et étudiées sous l'action d'un champ magnétique tournant à haute fréquence. Leur rotation lente et asynchrone a été décrite à l'aide d'un modèle théorique reliant leur dynamique aux propriétés du champ et aux caractéristiques des chaînes. Ce modèle s'accorde bien avec les données expérimentales. Les résultats montrent que la vitesse de rotation est proportionnelle au carré de l'intensité du champ ($\omega \propto B^2$), augmente avec la fréquence et dépend de la longueur des chaînes : plus une chaîne est longue, plus sa vitesse angulaire diminue ($\omega \propto \ln(4N)/N^2$). Le modèle prédit une variation non monotone de la vitesse avec la fréquence, atteignant un maximum lorsque celle-ci correspond à l'inverse du temps de relaxation magnétique des particules, et permet d'estimer ce temps. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec la littérature.

Après avoir étudié la dynamique des chaînes permanentes, nous avons analysé leur incorporation dans des agrégats mixtes, constitués de chaînes et de particules isotropes. La vitesse angulaire de ces agrégats, en fonction de leur surface et de leur composition (longueur des chaînes et proportion de particules libres), montre que les chaînes ralentissent la rotation en augmentant le module élastique. Comparés au modèle théorique préexistant pour les agrégats isotropes, ces résultats confirment que la loi de puissance reliant la vitesse angulaire à la surface reste valide. Parallèlement, nous avons étudié numériquement un modèle de systèmes colloidaux répulsifs, qui modélise un ensemble de particules et de doublets soumis à un champ magnétique perpendiculaire, analogue cas expérimental. Trois configurations ont été considérées : monocomposant, binaire avec asymétrie des interactions, et binaire avec asymétrie des interactions et de masse. Les résultats montrent qu'une proportion plus élevée

de doublets renforce la structuration locale, élève la température de transition fluide-solide et ralentit la dynamique, tout en accentuant les modules viscoélastiques. L'asymétrie de masse n'affecte pas la structure mais intensifie le ralentissement dynamique et renforce également les propriétés viscoélastiques.

Ces travaux montrent que les asymétries sont déterminantes pour contrôler le comportement des systèmes colloïdaux, ouvrant des perspectives pour la conception de matériaux fonctionnels, notamment pour le transport ciblé, les capteurs et la microrhéologie.

Abstract

Colloidal self-assembly, in which particles spontaneously organize into ordered structures under the influence of interaction forces, constitutes a valuable model for exploring the fundamental mechanisms of self-assembly and offers significant applicative potential. In medicine, these assemblies can serve as vectors for targeted molecule delivery or as therapeutic microrobots ; in micro- and nanotechnologies, as micro-mixers or sensors ; and in materials science, they enable the design of innovative structures such as photonic crystals.

Although the self-assembly of isotropic particles has been extensively studied, real components are rarely perfectly symmetric. Geometric, interaction, or mass asymmetries strongly influence the structure, dynamics, and mechanical properties of assemblies, yet their role remains only partially understood. This thesis addresses this issue through an approach combining experiments, theory, and numerical simulations.

Experimentally, permanent chains of paramagnetic particles were synthesized by chemical crosslinking and studied under a high-frequency rotating magnetic field. Their slow and asynchronous rotation was described using a theoretical model linking their dynamics to the field properties and the chain characteristics. This model agrees well with the experimental data. The results show that the rotation speed is proportional to the square of the field intensity ($\omega \propto B^2$), increases with frequency, and depends on the chain length : the longer the chain, the lower its angular velocity ($\omega \propto \ln(4N)/N^2$). The model predicts a non-monotonic variation of the velocity with frequency, reaching a maximum when the latter equals the inverse of the magnetic relaxation time of the particles, and allows this time to be estimated. The obtained values are in good agreement with the literature.

After studying the dynamics of permanent chains, we analyzed their incorporation into mixed aggregates composed of chains and isotropic particles. The angular velocity of these aggregates, as a function of their surface area and composition (chain length and proportion of free particles), shows that the chains slow down rotation by increasing the elastic modulus. Compared to the preexisting theoretical model for isotropic aggregates, these results confirm that the power law relating angular velocity to surface area remains valid.

In parallel, we numerically studied a model of repulsive colloidal systems, representing a collection of particles and doublets subjected to a perpendicular magnetic field, analogous to the experimental case. Three configurations were considered : single-component, binary with interaction asymmetry, and binary with both interaction and mass asymmetry. The results show that a higher proportion of doublets enhances local structuring, raises the fluid–solid transition temperature, and slows down the dynamics, while also increasing the viscoelastic moduli. Mass asymmetry does not affect the structure but further slows down the dynamics

and also strengthens the viscoelastic properties.

These results demonstrate that asymmetries play a key role in controlling the behavior of colloidal systems, opening perspectives for the design of functional materials, particularly for targeted transport, sensors, and microrheology.

Chapitre 1

Introduction générale

La nature se compose d'éléments assemblés à différentes échelles, du niveau moléculaire aux structures macroscopiques. Certains assemblages se forment spontanément, sans intervention extérieure, et sont qualifiés de structures auto-assemblées [1]. On distingue traditionnellement deux types d'auto-assemblage [2]. L'auto-assemblage statique conduit à des configurations relativement stables, maintenues par les interactions entre constituants, pouvant s'approcher de l'équilibre thermodynamique ou rester piégées dans des états métastables. L'auto-assemblage dynamique, en revanche, nécessite un apport énergétique permanent pour maintenir la structure hors équilibre. Il se manifeste dans de nombreux systèmes biologiques, depuis l'assemblage des filaments cytosquelettiques [3] jusqu'à l'organisation collective de bancs de poissons ou de vols d'oiseaux [4].

Dans cette thèse, nous explorons l'auto-assemblage dynamique, à travers la formation de chaînes et l'étude d'agrégats mixtes, ainsi que l'auto-assemblage statique dans des systèmes colloïdaux répulsifs. Nous nous intéressons plus particulièrement aux asymétries dans les assemblages colloïdaux magnétiques, afin de comprendre comment l'anisotropie des chaînes et les différences d'interaction, de masse ou les deux influencent leurs propriétés structurelles, dynamiques et viscoélastiques, ouvrant ainsi la voie à la conception de matériaux structurés pour des applications telles que le transport [5], les capteurs [6] ou la microrhéologie [7].

Pour répondre à cette question, la thèse se divise en deux volets complémentaires. Le premier volet porte sur l'étude expérimentale des chaînes permanentes, dont l'anisotropie géométrique induit une asymétrie, et sur l'impact de cette asymétrie sur les agrégats mixtes composés de chaînes et de particules sphériques. Les expériences sont réalisées à haute fréquence, avec des chaînes rigides et permanentes, permettant d'étudier ces agrégats dans des

conditions durables. Le second volet concerne les mélanges binaires hétérogènes étudiés par simulations de dynamique moléculaire à l'aide d'un modèle analogue, où l'hétérogénéité résulte d'asymétries d'interaction et/ou de masse entre les composants. Ces simulations modélisent des systèmes bidimensionnels répulsifs, servant de système modèle simple et contrôlable pour analyser l'effet combiné de l'anisotropie et des asymétries, par exemple pour des systèmes binaires constitués de particules isolées et de doublets (chaînes de deux particules) soumis à un champ magnétique orthogonal.

La première partie de la thèse est consacrée à l'étude de structures auto-assemblées formées de particules paramagnétiques microscopiques, dont l'organisation est contrôlée par l'application d'un champ magnétique. L'accent est mis sur leur dynamique, en particulier à haute fréquence, pour les chaînes permanentes et pour les agrégats mixtes. Plus précisément, nous étudions la rotation des chaînes permanentes et leur influence sur la dynamique des agrégats dans lesquels elles sont incorporées.

Le chapitre 2 rappelle les principes fondamentaux du magnétisme et présente un état de l'art sur les structures auto-assemblées, avec trois sections : principes du magnétisme, chaînes auto-assemblées et agrégats de particules.

Au chapitre 3, nous présentons les études expérimentales sur les chaînes permanentes. Nous décrivons le protocole de synthèse et les travaux d'optimisation visant à contrôler le taux d'agrégation et la taille moyenne des chaînes, suivis du dispositif expérimental utilisé pour étudier leur dynamique. Un modèle théorique développé permet d'expliquer les observations expérimentales, sous champ circulaire. Les résultats montrent que les chaînes tournent de façon asynchrone et que leur dynamique dépend fortement des propriétés des chaînes et des paramètres du champ.

Le chapitre 4 étudie la dynamique des agrégats mixtes composés de chaînes et de particules sphériques soumis à un champ magnétique circulaire. Nous analysons l'influence de la proportion relative de chaînes et de billes sur la vitesse angulaire des agrégats, en fonction de leur aire et de l'intensité du champ. La présence des chaînes modifie les propriétés viscoélastiques des agrégats, affectant directement leur dynamique. Enfin, un suivi des particules a été initié pour quantifier la composition exacte de chaque agrégat au cours de sa formation et de sa rotation, et les premiers résultats de cette analyse sont présentés à la fin de ce chapitre.

La deuxième partie de la thèse est consacrée aux études numériques, réalisées par simulations de dynamique moléculaire à l'aide d'un modèle analogue, afin de comprendre comment les asymétries influencent les propriétés des mélanges de chaînes permanentes et de particules sphériques soumis à un champ statique répulsif. Nous nous intéressons notamment à l'effet des asymétries d'interaction et de masse sur les propriétés structurelles, thermodynamiques, dynamiques et viscoélastiques.

Le chapitre 5 présente les principes généraux de la dynamique moléculaire, définit les systèmes étudiés et propose un état de l'art sur les systèmes colloïdaux auto-organisés répulsifs. Le chapitre 6 détaille les résultats des simulations sur des systèmes bidimensionnels composés de deux types de particules aux interactions répulsives différentes, incluant des cas avec des masses distinctes. Ces analyses montrent de manière systématique que les asymétries modifient significativement les propriétés des systèmes et permettent de relier la structure interne aux comportements dynamiques et viscoélastiques observés.

Le chapitre 7 clôt la thèse en présentant une synthèse générale des résultats expérimentaux et numériques, en discutant leur portée pour la compréhension des effets des asymétries sur les assemblages colloïdaux magnétiques, et en proposant des perspectives pour des travaux futurs.

Chapitre 2

Auto-assemblage des particules paramagnétiques : principes fondamentaux et état de l'art

2.1 Introduction

La compréhension du comportement des particules magnétiques colloïdales soumises à un champ externe repose sur les principes fondamentaux du magnétisme. Ces principes déterminent à la fois la réponse individuelle des particules, par l'intermédiaire de leur moment magnétique et leurs interactions collectives, qui sont à l'origine de phénomènes d'auto-assemblage tels que la formation de chaînes, d'agrégats ou de réseaux structurés.

Ce chapitre introduit les notions essentielles relatives au moment magnétique, aux interactions dipolaires, aux différents régimes magnétiques des matériaux et aux paramètres de couplage pertinents. Ces éléments serviront de base à l'analyse de l'état de l'art concernant les structures auto-assemblées et leur dynamique sous champ magnétique.

L'auto-assemblage des particules magnétiques isotropes en diverses structures, en fonction de la nature du champ magnétique, de son intensité, de sa fréquence et de ses composantes, a fait l'objet de nombreuses études. Ces travaux ont permis de mettre en évidence les mécanismes fondamentaux régissant leur réponse aux sollicitations magnétiques. En revanche, le comportement des particules magnétiques anisotropes demeure encore largement méconnu, notamment en régime de haute fréquence. Cette lacune motive les travaux présentés dans cette thèse, qui portent plus particulièrement sur ce type de particules.

2.1.1 Magnétisme

Le magnétisme est une propriété de la matière résultant du moment magnétique des électrons, lié à deux contributions fondamentales : le spin, qui est une propriété quantique intrinsèque, et le moment orbital, associé au mouvement de l'électron autour du noyau [8]. Chaque électron agit comme un petit dipôle magnétique. À l'échelle atomique, ces moments peuvent s'additionner ou s'annuler en fonction de la configuration électronique et des interactions entre atomes. Dans certains matériaux, les moments magnétiques s'alignent collectivement, générant une aimantation observable à l'échelle macroscopique.

La grandeur macroscopique associée est l'aimantation $\mathbf{M}$, définie comme le moment magnétique total par unité de volume. Lorsqu'un champ magnétique externe $\mathbf{H}$ est appliqué, le matériau réagit en développant une aimantation induite. De manière plus générale, l'aimantation peut s'écrire comme la somme d'une aimantation spontanée et d'une contribution induite par le champ :

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_s + \chi_m \mathbf{H} \tag{2.1}$$

où $\mathbf{M}_s$ est l'aimantation spontanée, $\chi_m = (\frac{\partial M}{\partial H})$ est la susceptibilité magnétique. Les matériaux paramagnétiques ne présentent pas d'aimantation spontanée, contrairement aux matériaux ferromagnétiques. Dans ce cas, la relation entre le champ magnétique $\mathbf{H}$ et l'induction magnétique $\mathbf{B}$ s'écrit :

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad \text{avec } \mu = \mu_0 \mu_r \tag{2.2}$$

où $\mu_r = 1 + \chi_m$ est la perméabilité relative du matériau, et μ_0 la perméabilité du vide.

2.1.2 Types de comportement magnétique des matériaux

Les matériaux magnétiques se distinguent par leur réponse à un champ magnétique externe, déterminée par la nature et l'organisation de leurs moments magnétiques atomiques.

Le **diamagnetisme**, présent dans tous les matériaux, se manifeste par une susceptibilité magnétique négative très faible et indépendante de la température. Cet effet résulte de l'induction de courants opposés au champ appliqué, conformément à la loi de Lenz.

En revanche, les matériaux **paramagnétiques** possèdent des moments magnétiques permanents, dus à la présence d'électrons non appariés. En l'absence de champ, ces moments

sont désordonnés ; sous l'effet d'un champ magnétique externe, ils s'alignent partiellement dans la direction du champ. Ce comportement est décrit par la **loi de Curie**, selon laquelle la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température :

$$\chi = \frac{C_u}{T}$$

où C_u est la constante de Curie.

Les **ferromagnétiques** présentent un alignement spontané des moments même en l'absence de champ, donnant lieu à une aimantation persistante qui disparaît au-delà de la température de Curie. Les régimes ferrimagnétique et antiferromagnétique reposent sur des arrangements antiparallèles : inégaux dans le premier cas, ce qui produit une aimantation nette, et parfaitement opposés dans le second, entraînant une annulation totale.

Enfin, à l'échelle nanométrique, certaines particules ferromagnétiques deviennent monodomaines et peuvent présenter un comportement dit **superparamagnétique** [9]. Dans ce cas, l'énergie thermique ($k_B T$) est suffisante pour surmonter la barrière d'anisotropie, c'est-à-dire l'énergie qui tend à maintenir le moment magnétique dans une direction préférentielle, entraînant des fluctuations rapides du moment magnétique total. Contrairement au paramagnétisme classique, où l'unité magnétique est l'atome, ici l'unité magnétique est la nanoparticule entière, car tous les spins internes sont fortement couplés et s'alignent collectivement pour former un "super moment". Ces particules ne conservent aucune aimantation rémanente en l'absence de champ appliqué, mais elles présentent une réponse magnétique particulièrement forte (forte susceptibilité) lorsqu'un champ externe est appliqué [10]. Cette combinaison rend les particules superparamagnétiques idéales pour les colloïdes magnétiques étudiés dans cette thèse, permettant un contrôle précis par champ externe tout en limitant l'agrégation permanente.

2.1.3 Moment dipolaire magnétique

Lorsqu'une petite particule paramagnétique sphérique de volume V et de susceptibilité magnétique χ_m est soumise à un champ magnétique externe $\mathbf{H}_0$, elle acquiert un moment magnétique induit approximatif donné par :

$$\mathbf{m} = V\,\chi_m\,\mathbf{H}_0. \tag{2.3}$$

Le moment magnétique est à l'origine des forces et interactions qui gouvernent le com-

portement des colloïdes magnétiques. En présence d'un champ externe, il permet d'induire des forces d'alignement, de répulsion ou d'attraction entre particules, rendant possible leur manipulation et leur auto-organisation en différentes structures.

2.1.4 Interaction dipolaire magnétique

L'interaction entre deux particules magnétiques portant des moments dipolaires $\mathbf{m}_i$ et $\mathbf{m}_j$, séparées par un vecteur $\mathbf{r}_{ij}$, est décrite par l'énergie potentielle dipolaire :

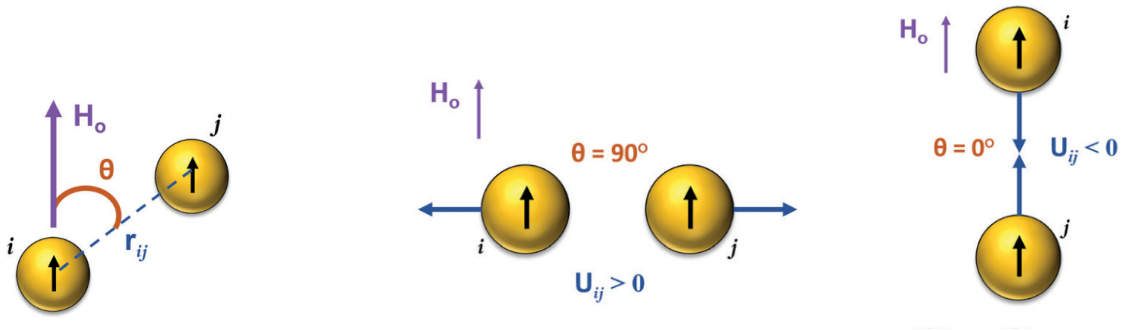
$$U_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{\mu_0}{4\pi}\left[\frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5}\right], \tag{2.4}$$

où μ_0 est la perméabilité du vide et $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ la distance entre les centres des particules. Cette interaction, de portée longue et de nature anisotrope, dépend à la fois de la direction de $\mathbf{r}_{ij}$ et de l'orientation relative des moments magnétiques.

Dans le cas où les deux particules portent des moments identiques $\mathbf{m}_i = \mathbf{m}_j = \mathbf{m}$, alignés par un champ magnétique externe uniforme, l'expression se simplifie en fonction de l'angle θ entre la direction du champ magnétique $\mathbf{H}$ et le vecteur de séparation $\mathbf{r_{ij}}$:

$$U(r_{ij}, \theta) = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi r_{ij}^3}\left(1 - 3\cos^2\theta\right). \tag{2.5}$$

Cette forme explicite souligne le caractère directionnel de l'interaction dipolaire Lorsque $\theta \approx 0°$ ou $180°$, le terme $(1 - 3\cos^2\theta)$ est négatif et l'interaction devient attractive ($U < 0$), favorisant l'alignement des particules tête–à-queue. À l'inverse, pour $\theta \approx 90°$, ce facteur est positif, ce qui correspond à une interaction répulsive ($U > 0$) entre particules disposées côte à côte. L'énergie s'annule à l'angle dit "magique" $\theta \approx 54{,}7°$, comme illustrée sur la figure 2.1. En plus de cette dépendance angulaire, la décroissance rapide en $1/r^3$ avec la distance interparticulaire limite l'interaction à des échelles relativement courtes.



(a) (b) (c)

FIGURE 2.1 – Interactions dipolaires entre deux colloïdes magnétiques sphériques (i) et (j) soumis à un champ magnétique uniforme $\mathbf{H_0}$. La distance interparticulaire r_{ij} correspond à la distance centre-à-centre, et θ désigne l'angle entre $\mathbf{r}_{ij}$ et la direction du champ. Les flèches indiquent les moments magnétiques $\mathbf{m}_1$ et $\mathbf{m}_2$, supposés égaux et alignés avec $\mathbf{H_0}$. Figure extraite de [11].

Les forces résultant de l'interaction dipolaire s'obtiennent par $\mathbf{F}_{ij} = -\nabla U(r_{ij}, \theta)$, et se décomposent en composantes radiale et angulaire :

$$F_r = \frac{3\mu_0 m^2}{4\pi r_{ij}^4}\left(1 - 3\cos^2\theta\right), \quad F_\theta = -\frac{3\mu_0 m^2}{4\pi r_{ij}^4}\sin(2\theta). \tag{2.6}$$

La composante radiale F_r est attractive pour $\theta \approx 0°$ ou $180°$ et répulsive pour $\theta \approx 90°$, tandis que F_θ tend à réaligner les particules le long du champ, minimisant l'énergie potentielle. Ces forces anisotropes expliquent l'organisation en chaînes linéaires et en structures hiérarchiques des colloïdes magnétiques.

2.1.5 Paramètre de couplage magnétique

Pour comprendre le comportement collectif des particules magnétiques, il est essentiel de comparer la force des interactions dipolaires à l'agitation thermique. Cette comparaison se fait à travers le paramètre de couplage magnétique λ [12] :

$$\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{4\pi d^3 k_B T} \tag{2.7}$$

où m désigne le moment dipolaire d'une particule, d la distance interparticulaire moyenne, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Par exemple, pour des particules sphériques de rayon $R = 1,4\,\mu$m et de susceptibilité $\chi = 0,756$, soumises à un champ $B = 1\,$mT et séparées en moyenne par $d = 5,6\,\mu$m à $T \approx 298\,$K, λ vaut $\approx 6,7$.

Dans nos études, les valeurs du paramètre λ sont largement supérieures à l'unité, ce qui signifie que les interactions magnétiques surpassent nettement l'agitation thermique. Cette condition favorise l'auto-assemblage stable des particules, qui tendent à s'organiser spontanément en structures ordonnées telles que des chaînes ou des agrégats, alignés selon les lignes de champ magnétique. Le comportement collectif des particules est donc dominé par les interactions dipolaires plutôt que par les fluctuations thermiques.

2.2 État de l'art

Les particules magnétiques de petite taille, allant de l'échelle micrométrique à nanométrique, suscitent un intérêt croissant tant dans le domaine fondamental que pour des applications technologiques. Cet engouement s'explique par leur double particularité : la possibilité d'être manipulées à distance par des champs magnétiques externes, et leur capacité à s'auto-organiser spontanément en structures complexes.

Le phénomène d'auto-assemblage désigne le processus par lequel des entités élémentaires, telles que des molécules ou des colloïdes, s'organisent spontanément en structures ordonnées ou fonctionnelles sous l'effet d'interactions physiques ou chimiques. Omniprésent dans les systèmes naturels à toutes les échelles, ce mécanisme joue un rôle central dans l'émergence et l'organisation de la matière. Il est également considéré comme un processus fondamental dans l'origine de la vie [13].

Dans le cas des particules magnétiques, l'auto-organisation conduit à une grande diversité de structures, dont la morphologie dépend étroitement des propriétés intrinsèques des particules (telles que leur aimantation, leur anisotropie ou leur géométrie), ainsi que des caractéristiques du champ magnétique appliqué, notamment son intensité, sa direction, sa fréquence et sa configuration spatiale [11, 14–18], comme illustre la figure 2.2.

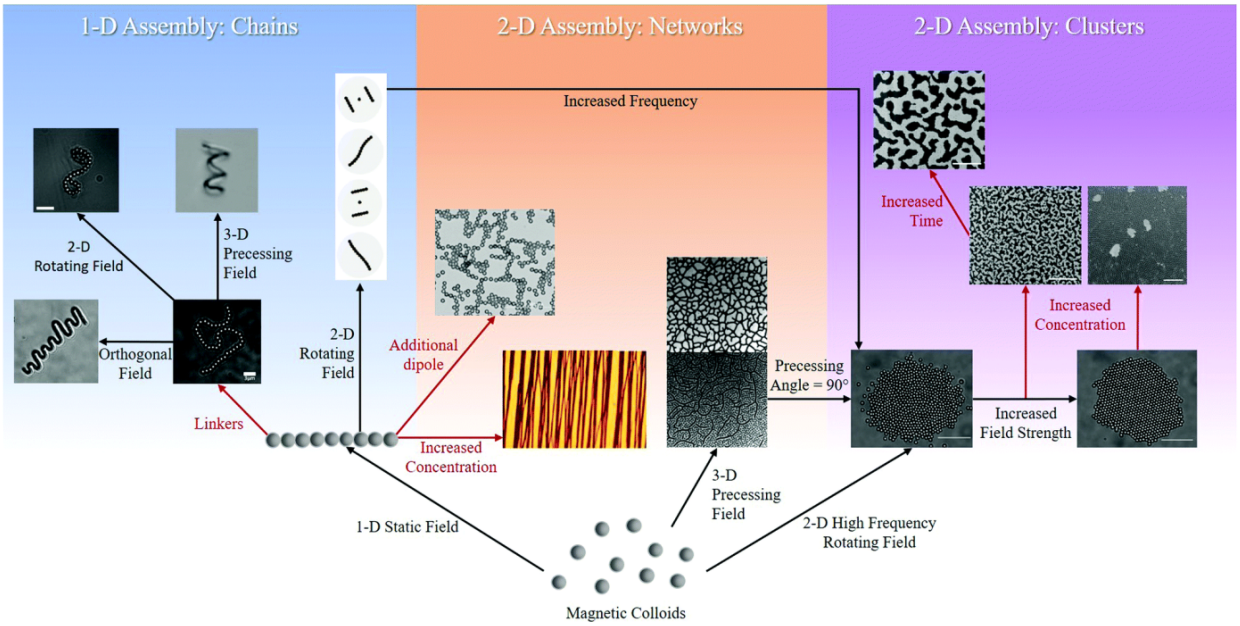


FIGURE 2.2 – Structures auto-assemblées de colloïdes paramagnétiques sous l'effet de différents types de champs magnétiques. Un champ unidirectionnel favorise la formation de structures linéaires (chaînes 1D), tandis que des champs bidimensionnels induisent des assemblages plus complexes, tels que des réseaux ou des agrégats bidimensionnels. Figure adaptée de [11].

Les interactions dipolaires magnétiques, par leur nature directionnelle, constituent un atout expérimental majeur par rapport aux interactions isotropes plus classiques. Elles permettent en effet un contrôle directionnel des forces interparticulaires, favorisant l'émergence de structures ordonnées et anisotropes.

La compréhension fine de ces mécanismes d'assemblage est particulièrement précieuse dans le domaine des sciences des matériaux, car elle ouvre des perspectives prometteuses pour la conception rationnelle de matériaux fonctionnels, dont les propriétés mécaniques et électromagnétiques peuvent être modulées [2].

Ces propriétés rendent les particules magnétiques particulièrement attractives pour des applications biomédicales : elles sont généralement biocompatibles, chimiquement inertes, et peuvent être aisément fonctionnalisées. En outre, la possibilité de les manipuler dynamiquement à l'aide de champs magnétiques temporellement modulés permet d'envisager des applications variées, telles que le transport dirigé [5, 19], le mélange à petite échelle [20–22], ou encore la microrhéologie [7]. Enfin, en raison de la sensibilité de leur dynamique aux

propriétés de leur environnement, ces systèmes constituent également d'excellents candidats pour la fabrication de capteurs microscopiques [6, 23, 24]. A titre d'exemple, Kinnunen et al. [6] ont développé un biocapteur basé sur la rotation asynchrone de billes magnétiques (AMBR), exploitant un phénomène dynamique spécifique : au-delà d'une fréquence critique (Ω_c), les billes magnétiques ne suivent plus la fréquence du champ magnétique appliqué, mais tournent à une fréquence réduite ($\langle\dot{\omega}\rangle$). Cette dynamique asynchrone, décrite par la relation $\langle\dot{\omega}\rangle = \Omega - \sqrt{\Omega^2 - \Omega_c^2}$, rend le système particulièrement sensible aux variations de taille, de masse ou de viscosité. Grâce à des billes de polystyrène demi-revêtues de nickel (6,7 µm) et un champ magnétique rotatif, les auteurs ont atteint une fréquence critique de 145 Hz, bien supérieure aux systèmes synchrones (0,2–29 Hz), permettant de détecter des variations de diamètre de 59 nm ou des volumes de 4 femtolitres. L'utilisation de chaînes de particules magnétiques pourrait optimiser cette sensibilité. En effet, dans une chaîne, la fixation d'un analyte sur une particule modifie non seulement la masse locale, mais aussi la dynamique globale de la structure, en raison de l'augmentation du volume hydrodynamique effectif et des interactions inter-particules. Cela se traduirait par une variation plus marquée de la fréquence de rotation asynchrone ($\langle\dot{\omega}\rangle$), améliorant ainsi la détection de cibles nanométriques. De plus, les chaînes pourraient offrir une meilleure résolution temporelle pour suivre des processus dynamiques, comme la croissance bactérienne ou les interactions moléculaires, en amplifiant les perturbations locales. Cette approche, combinée à une analyse précise de la dynamique des chaînes, pourrait donc contribuer à développer des biocapteurs plus sensibles et adaptés à des applications en diagnostic médical et en recherche biologique.

Dans les sections suivantes, nous présentons les principales structures formées sous champ magnétique ainsi que les avancées récentes sur la compréhension de leur dynamique et de leur stabilité.

2.2.1 Chaînes

Les chaînes constituent l'une des structures induites les plus remarquables dans l'auto-assemblage de particules magnétiques, en raison de leur simplicité géométrique et de leurs nombreuses applications potentielles. Dans ce qui suit, nous examinons d'abord le cas de l'assemblage sous un champ magnétique statique unidirectionnel, avant d'aborder le comportement des chaînes dans le cas d'un champ magnétique tournant. Nous aborderons également le cas des chaînes permanentes, constituées de particules chimiquement réticulées.

2.2.1.1 Champ magnétique statique

Sous l'effet d'un champ magnétique statique unidirectionnel (1D), des particules magnétiques dispersées dans un réseau bidimensionnel ou tridimensionnel peuvent s'auto-assembler spontanément en chaînes linéaires alignées dans la direction du champ, comme illustré dans la figure 2.3. Cet assemblage résulte principalement des interactions dipolaires induites par le champ. La longueur moyenne des chaînes ainsi formées dépend de plusieurs paramètres, notamment la durée d'application du champ, son intensité, ainsi que la concentration en particules dans la solution [17].

Une fois ces chaînes formées sous champ, il est possible de les stabiliser de manière permanente, c'est-à-dire de les maintenir après coupure du champ, en introduisant des liaisons chimiques ou des interactions spécifiques entre les particules [25].

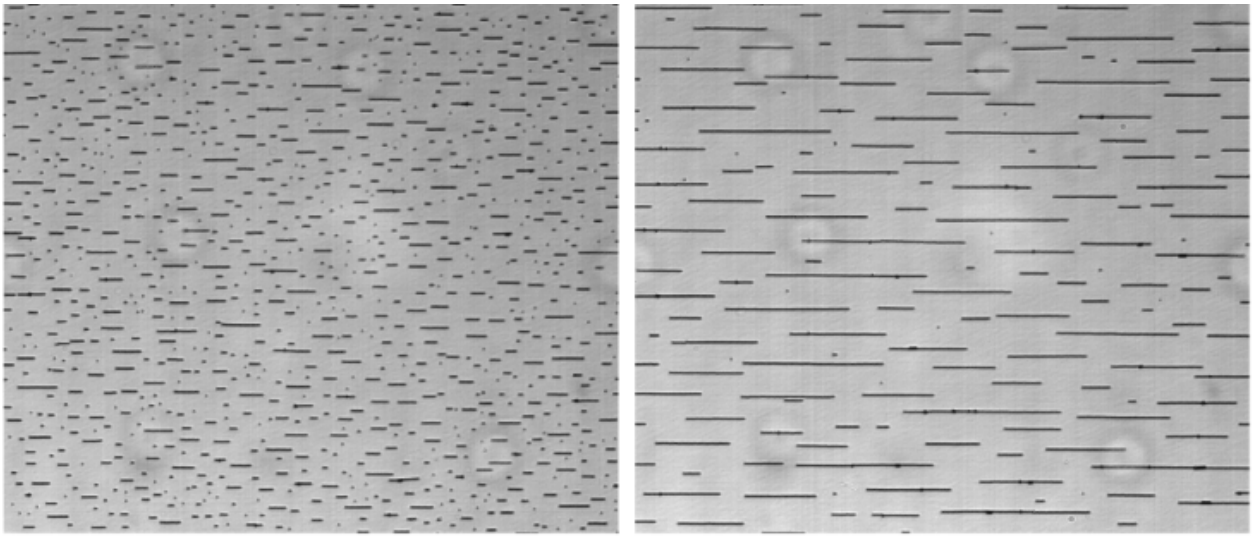


FIGURE 2.3 – Assemblage de particules magnétiques en chaînes sous l'effet d'un champ magnétique unidirectionnel d'intensité 1,8 mT. Plus le temps d'exposition du champ magnétique se prolonge, les chaînes deviennent de plus de plus longues. Figure reproduite de [17].

2.2.1.2 Réticulation de particules magnétiques aminées avec du glutaraldéhyde

Les particules magnétiques fonctionnalisées avec des groupements amines peuvent être réticulées de manière covalente à l'aide d'agents bifonctionnels tels que le glutaraldéhyde. Celui-ci réagit avec les amines primaires en formant des liaisons de type imine ($C = N$), également appelées liaisons de Schiff [26]. Ce procédé, réalisable à température ambiante et à pH neutre à légèrement basique, permet de relier plusieurs particules entre elles ou d'y fixer des biomolécules contenant des fonctions amines [25, 27, 28]. La réticulation améliore la

stabilité colloïdale et offre une plateforme efficace pour des applications en bioconjugaison, séparation magnétique ou ingénierie biomédicale [29].

2.2.1.3 Champ magnétique tournant

Lorsqu'un réseau bidimensionnel de particules magnétiques est soumis à un champ magnétique tournant dans le plan à très basse fréquence, les interactions dipolaires attractives conduisent à la formation de chaînes non permanentes alignées avec la direction instantanée du champ. À basse fréquence, ces chaînes peuvent suivre la rotation du champ de manière synchrone. Ce mouvement résulte d'une compétition entre le couple magnétique, qui tend à réaligner les dipôles, et le couple visqueux, qui s'y oppose, générant un angle de retard entre l'axe principal de la chaîne et la direction du champ. La dynamique de rotation dépend alors des propriétés du champ appliqué, des caractéristiques magnétiques des particules et des propriétés rhéologiques du milieu [11].

Plusieurs études ont été menées pour comprendre ces dépendances [11, 22, 30–33]. En particulier, Petousis et al. [21] ont modélisé les chaînes comme des assemblages linéaires de microbilles représentées par des dipôles ponctuels alignés avec le champ magnétique externe, une simplification qui peut ne pas toujours être valide (Puis que les particules magnétiques ont un temps de relaxation magnétique non nul). Dans ce modèle, la rotation de la chaîne résulte de l'équilibre entre le couple magnétique Γ_m et le couple visqueux Γ_v, et le déphasage θ entre la direction du champ et l'orientation réelle de la chaîne est donné par :

$$\theta = \omega t - \phi, \tag{2.8}$$

où ω est la fréquence angulaire du champ, ϕ le déplacement angulaire de la chaîne et t le temps. Chaque bille n'interagit qu'avec son voisin immédiat, ce qui entraîne l'annulation des forces tangentielles internes, sauf pour les billes situées aux extrémités (voir figure 2.4). L'équilibre des moments conduit à l'équation différentielle :

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega - \frac{\mu_0 \chi^2 H^2 (N-1) \ln(N/2)}{16 \eta N^3} \sin(2\theta), \tag{2.9}$$

où η est la viscosité du fluide, μ_0 la perméabilité du vide, χ la susceptibilité magnétique des particules, H l'intensité du champ et N le nombre de particules dans la chaîne.

À l'état stationnaire, la chaîne tourne synchroniquement avec le champ, et le déphasage devient constant. Le déphasage stationnaire θ_{QS} satisfait alors :

$$\sin(2\theta_{QS}) = \frac{16\eta N^3\,\omega}{\mu_0\chi^2 H^2(N-1)\ln(N/2)} \leq 1, \tag{2.10}$$

Cette condition détermine l'existence d'un déphasage stationnaire θ_{QS} et montre que celui-ci dépend non seulement de la fréquence ω, mais aussi de la longueur de la chaîne N, de la viscosité du fluide η, de l'intensité du champ H et de la susceptibilité magnétique des particules χ. Plus précisément, θ_{QS} augmente avec ω, η et N, mais diminue lorsque H ou χ augmente. Lorsque le déphasage approche 45°, la chaîne devient instable, et la rupture se produit pour un angle critique $\theta \approx 54,7°$, correspondant à l'annulation des forces radiales [21] (voir équation 2.6).

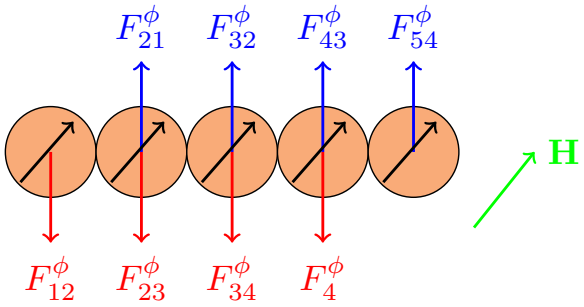


FIGURE 2.4 – Chaîne de bille magnétique induite par un champ magnétique. F^{θ}_{ij} désigne la force tangentielle exercée sur la bille i par la bille j. La flèche noire tracée à l'intérieur de chaque bille illustre le moment magnétique induit par champ externe **H**, et aligné avec lui. Figure reproduite de [21].

Un comportement différent est observé lorsque les particules constituant la chaîne sont liées de manière permanente, par exemple par des liaisons chimiques. Les chaînes ainsi formées deviennent flexibles ou rigides, et leur dynamique est alors fortement influencée par la rigidité en flexion imposée par la nature des liaisons interparticulaires, comme le cas de filaments flexibles soumis à un champ tournant. [34, 35].

L. Goyeau *et al.* [34] ont étudié numériquement la dynamique des filaments flexibles et ont montré qu'il existe effectivement deux régimes, synchrone et asynchrone, séparés par une fréquence de coupure f_c du champ tournant. Celle-ci dépend du rapport entre les forces magnétiques et les forces élastiques dans un filament (nombre magnéto-élastique). A. Cēbers et al. ont également montré que, pour un filament flexible, un mouvement de précession tridimensionnel peut apparaître au-delà d'une certaine fréquence critique [35]. Ce phénomène résulte de l'interaction entre le couple magnétique appliqué par le champ tournant, la flexi-

bilité du filament, la traînée hydrodynamique et de petites perturbations structurelles. À basse fréquence, le filament suit le champ dans le plan (rotation synchrone), mais au-delà de la fréquence critique, l'équilibre entre couple magnétique et traînée devient instable dans le plan, et les extrémités du filament sortent de ce plan pour adopter une précession stable dans la troisième dimension.

Enfin, Biswal *et al.* ont étudié le cas des chaînes paramagnétiques semi-flexibles [36]. Ces chaînes obtenues par réticulation de particules présentent une flexibilité fortement réduite, surtout, si celles de taille courte ($N < 6$). Lorsque l'angle θ dépasse la valeur critique (54.7°), ces chaînes ne peuvent plus suivre la rotation du champ de manière synchrone. A la différence des chaînes non réticulées, la chaîne se maintienne et l'angle de retard augmente, alors progressivement jusqu'à atteindre $\pi/2$, moment auquel la chaîne interrompt sa rotation et effectue une inversion brève de sa direction pour réaligner son dipôle avec le champ. Ce mécanisme engendre un mouvement alternatif (avant/arrière), qui se traduit néanmoins par une rotation moyenne nette dans le sens du champ [36, 37]. La vitesse moyenne de rotation diminue à mesure que la fréquence du champ augmente. Cette transition entre un régime linéaire synchrone et un régime non linéaire asynchrone a été également observée dans divers systèmes magnétiques, tels que des dimères [32, 38], des composites ferromagnétiques de forme irrégulière [24], ou encore des ellipsoïdes [39].

Toutefois, la majorité de ces travaux se sont concentrés sur des fréquences de champ relativement faibles, généralement de l'ordre du Hertz, ainsi que sur des chaînes relativement flexibles, ce qui introduit un facteur supplémentaire de complexité dans la compréhension de la dynamique des chaînes. L'exploration des dynamiques à plus haute fréquence, de l'ordre de plusieurs centaines de Hertz, appliquées à des chaînes rigides, demeure largement inexplorée. Ce régime est pourtant essentiel pour la conception de dispositifs actifs à réponse rapide et pourrait révéler des comportements dynamiques inédits. Il ouvre également des perspectives prometteuses pour le contrôle dynamique de l'auto-organisation colloïdale et le transport dirigé. L'étude de ce régime constituera l'un des axes principaux de nos travaux de thèse.

2.2.2 Auto-assemblage en agrégats

L'auto-assemblage de colloïdes magnétiques sous l'influence d'un champ magnétique externe conduit à la formation de structures collectives organisées, notamment des agrégats compacts bidimensionnels [40–43]. Ces systèmes suscitent un intérêt croissant en raison de leur potentiel pour étudier des phénomènes hors équilibre [44], concevoir des matériaux ac-

tifs [43], et développer des dispositifs microrobotiques contrôlés à distance [45]. Les propriétés émergentes de ces agrégats dépendent étroitement des interactions dipolaires, des conditions expérimentales et de la dynamique collective qu'elles induisent.

Dans les sections qui suivent, l'état de l'art relatif à ces systèmes est présenté. Le rôle des interactions dipolaires et des champs magnétiques dans les mécanismes d'auto-organisation est d'abord examiné, suivi de l'influence des interfaces, du confinement et des modifications de surface. Les transitions de phase et les propriétés mécaniques en deux dimensions sont ensuite discutées, avant d'aborder la dynamique de rotation collective et son couplage à la viscoélasticité interne. Ce dernier point nous intéresse particulièrement dans nos travaux, notamment l'effet de la viscoélasticité des agrégats sur leur dynamique, modulée par l'introduction de composants à élasticité élevée.

2.2.2.1 Interactions dipolaires et champ magnétique

L'auto-organisation des particules magnétiques résulte principalement des interactions dipolaires en présence d'un champ magnétique externe. Lorsqu'un champ tournant à haute fréquence est appliqué dans le plan d'un réseau bidimensionnel de particules paramagnétiques, les particules acquièrent des moments dipolaires qui interagissent par des forces attractives locales, perturbant ainsi les alignements en chaînes linéaires. Ces interactions, combinées à la dynamique rapide du champ, conduisent à la formation d'agrégats bidimensionnels dynamiques [11, 40, 41].

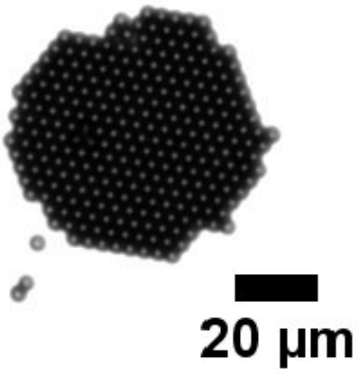
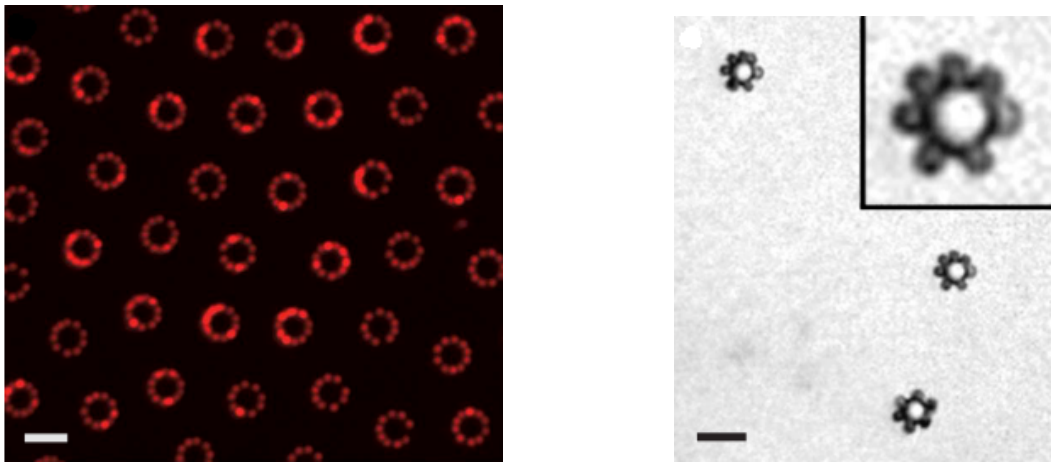


FIGURE 2.5 – Agrégat de particules superparamagnétiques (Dynabeads M-450) formé sous l'effet d'un champ magnétique circulaire de haute fréquence, d'intensité 1 mT. Image reproduite de [40].

2.2.2.2 Hétérogénéité des particules et complexité structurale

Dans les systèmes colloïdaux hétérogènes, composés de particules aux tailles ou susceptibilités différentes, les structures formées peuvent présenter une grande diversité et complexité, comme des réseaux de type Kagome, carrés ou hexagonaux [46–49]. L'exemple de R. Erb et al. [46] illustre cette approche : l'application d'un champ magnétique statique et uniforme à des suspensions de particules paramagnétiques et non magnétiques dans un ferrofluide entraîne l'auto-assemblage de superstructures colloïdales symétriques. Les particules paramagnétiques acquièrent un moment dipolaire aligné avec le champ magnétique, tandis que les particules non magnétiques se comportent comme des cavités diamagnétiques effectives vis-à-vis du fluide environnant, leurs moments étant antiparallèles au champ. Les interactions antiferromagnétiques entre ces deux types de particules conduisent alors à des architectures en anneaux, comme illustré à la figure 2.6. La configuration des anneaux dépend de la taille relative des particules. Lorsque les particules paramagnétiques sont plus grandes, elles se placent au centre entourées de non magnétiques figure 2.6(a). L'inverse se produit lorsque les particules non magnétiques sont plus grandes figure 2.6(b). La formation de ces motifs ne peut s'expliquer uniquement par les interactions dipolaires attractives ou répulsives, ce qui suggère l'influence d'autres mécanismes collectifs, comme la visocoélasticité, hydrodynamique [18, 41, 50]



(a) (b)

FIGURE 2.6 – Formation d'anneaux dans une suspension colloïdale constituée de particules paramagnétiques et non magnétiques, suspendues dans un ferrofluide. (a) Les particules paramagnétiques, relativement grandes, se trouvent au centre de l'anneau, entourées de particules non magnétiques. (b) Structures inverses avec les particules non magnétiques, plus grandes, au centre. Barres d'échelle 5 µm. Figure reproduite de [46].

La géométrie des particules influence également l'autoassemblage. Les sphères forment des agrégats peu ordonnés, tandis que les nanocubes s'auto-organisent en chaînes, feuillets ou cuboïdes réguliers grâce à leurs faces planes qui favorisent des contacts stables sous champ magnétique [51].

2.2.2.3 Rôle de l'environnement : interfaces, confinement et surface

L'environnement dans lequel évoluent les particules influe fortement sur leur comportement collectif. Les interfaces, en particulier entre deux liquides, ainsi que les modifications de surface par des tensioactifs ou des polymères, permettent de stabiliser des agrégats bidimensionnels et d'orienter leur organisation sous champ [52]. A. Saini et al. ont étudié l'autoassemblage de nanoparticules magnétiques sur des substrats en silicium fonctionnalisés. Ils ont montré que la formation d'une première couche résulte de l'adsorption des molécules de surface des nanoparticules sur les groupements fonctionnels du substrat. Cette adsorption peut être chimique (chemisorption), lorsqu'elle implique des liaisons covalentes (par exemple amine–carboxyle), ou physique (physisorption), lorsqu'elle repose sur des interactions non covalentes telles que les liaisons hydrogène ou les forces de van der Waals. Une fois cette première couche stabilisée, elle favorise l'auto-organisation de particules supplémentaires par interactions dipolaires [52]. De plus, le confinement géométrique et les écoulements locaux modifient la morphologie des structures obtenues. L'efficacité de l'assemblage est généralement optimisée lorsque le rapport entre forces magnétiques et dissipation est bien ajusté. Enfin, l'emploi de moules ou de gabarits permet de guider l'auto-organisation vers des géométries définies, telles que des cubes ou des tétraèdres [53].

L'ensemble des travaux montre que les particules magnétiques soumises à un champ externe peuvent s'auto-assembler en une grande diversité de structures. Le contrôle des interactions dipolaires, des propriétés des particules (taille, forme, susceptibilité) et l'influence des conditions environnementales (interfaces, confinement, surface) permettent de générer de manière reproductible des assemblages variés : chaînes, feuillets, réseaux ordonnés ou agrégats circulaires. Parmi ces structures, les agrégats bidimensionnels de forme circulaire, tel que celui illustré à la figure 2.5, présentent un intérêt particulier, pour nous dans le cadre de la thèse. Ils se distinguent par leur stabilité collective et leurs propriétés dynamiques originales, offrant un cadre pertinent pour l'étude des phénomènes d'auto-organisation hors équilibre, tout en ouvrant des perspectives applicatives pour la micro-manipulation, le transport collectif et la conception de matériaux fonctionnels reconfigurables.

2.2.2.4 Transitions de phase et propriétés mécaniques

L'application d'un champ magnétique à un système colloïdal peut induire non seulement des transitions de phase, mais aussi modifier les propriétés mécaniques du matériau.

Dans les systèmes de colloïdes paramagnétiques confinés en deux dimensions, on observe que le champ magnétique contrôle les transitions de phase : selon son intensité et sa configuration, le système peut évoluer d'un état désordonné (analogue à un gaz) vers une phase liquide ou encore vers une phase cristalline, en particulier lorsqu'un champ tournant est appliqué [54].

Lorsqu'un champ magnétique statique perpendiculaire est ajouté, il engendre une répulsion isotrope à longue portée entre les particules. Dans ce cas, la transition ne se fait pas directement du liquide vers le cristal, mais passe par une étape intermédiaire appelée phase hexatique. Cette phase est caractérisée par un ordre particulier : elle ne possède pas d'ordre de position à longue portée, mais elle conserve un ordre orienté à six voisins, c'est-à-dire que les particules tendent à s'organiser localement en structures hexagonales. Ce scénario est conforme à la théorie de Kosterlitz–Thouless–Halperin–Nelson–Young (KTHNY) [55–58], qui décrit la fusion bidimensionnelle comme un processus progressif plutôt que brutal.

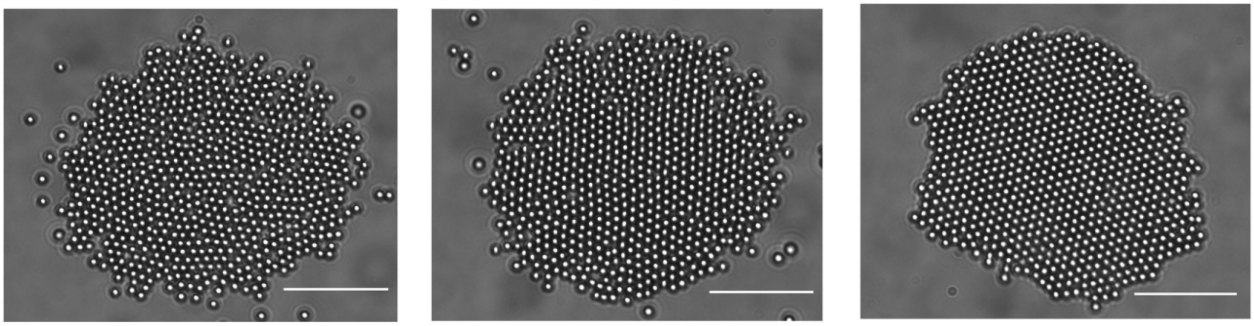
Zahn et al. [59] ont par ailleurs montré que, dans un cristal colloïdal formé à l'interface air-eau et soumis à un champ statique perpendiculaire, les modules élastiques de compression et de cisaillement augmentent linéairement avec la force des interactions dipolaires. Ces grandeurs ont pu être mesurées de manière non invasive grâce à la vidéomicroscopie, en étudiant les fluctuations thermiques des particules. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les prédictions théoriques à température nulle.

Dans le cadre de nos travaux, nous nous intéressons également aux propriétés mécaniques, en particulier à la viscoélasticité des agrégats, qui est modulée par la présence de chaînes permanentes à l'intérieur de ceux-ci. Nous cherchons à déterminer dans quelle mesure ces chaînes affectent la structure des agrégats ainsi que leur dynamique.

2.2.2.5 Dynamique de rotation et couplage viscoélastique

Lorsqu'un champ magnétique tournant à haute fréquence est appliqué, une dispersion colloïdale passe d'un état désordonné à une configuration hexagonale compacte [11,60]. Cette transition résulte de la modulation du potentiel d'interaction dipolaire entre les particules, favorisant d'abord la formation de chaînes linéaires, puis leur regroupement latéral en agrégats compacts présentant une symétrie hexagonale locale, avec stabilisation des contours due à

l'augmentation de la tension de ligne et à la rigidification des bords. Une fois formés, ces agrégats peuvent acquérir une rotation collective, qui n'est pas simplement la somme des mouvements individuels des particules, mais résulte d'un mécanisme collectif impliquant des déformations viscoélastiques internes [40, 41]. La cinétique de la transition dépend de l'intensité et de la fréquence du champ, de la concentration en particules et de la viscosité du milieu. A haute fréquence (au dessus de quelques Hz), le champ varie si rapidement que les interactions dipolaires entre particules se comportent comme une force moyenne, favorisant une réorganisation rapide et stable des agrégats, typiquement sur des échelles de temps de quelques secondes. Ainsi, la transition de la formation de chaînes vers les agrégats hexagonaux est pilotée à la fois par les interactions dipolaires modulées par le champ tournant et par les propriétés viscoélastiques internes des structures, expliquant leur stabilité et leur rotation collective.



(a) (b) (c)

FIGURE 2.7 – Évolution de la structure d'un agrégat colloïdal sous différents champs magnétiques. Les images (a) à (c), obtenues par microscopie optique, montrent la formation d'agrégats sous des champs de 0,85 mT, 0,9 mT et 1,1 mT à une fréquence constante de 20 Hz, correspondant à des paramètres de couplage magnétique $\lambda = 5,8$; $6,6$ et $9,8$, respectivement. Images reproduites de [60]. Barre d'échelle : 10 µm.

Parallèlement, des simulations numériques ont mis en évidence le rôle des interactions hydrodynamiques. Jäger et al. [61] ont montré qu'elles accélèrent la formation des agrégats et induisent leur rotation autour du centre de masse, tout en altérant leur ordre interne. Ce rôle périphérique des forces hydrodynamiques a également été confirmé dans des systèmes de particules Janus, où la rotation collective est attribuée à un cisaillement localisé aux bords, dans des zones de rupture de symétrie [62], comme illustré sur la figure 2.8.

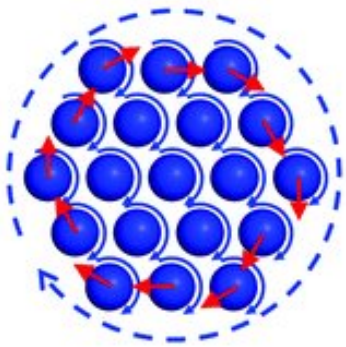


FIGURE 2.8 – Illustration du mécanisme de rotation des particules Janus : les particules situées en bordure subissent une force de cisaillement hydrodynamique non équilibrée, orientée tangentiellement au contour, comme indiqué par les flèches rouges. Le cercle bleu en pointillés montre le sens de rotation global de l'agrégat. Figure reproduite de [62].

Tierno et al. [41] ont montré que, sous l'effet d'un champ en précession, des clusters symétriques de particules paramagnétiques peuvent entrer en rotation en raison d'ondes de cisaillement internes générées par la tension de ligne dipolaire. Le déphasage viscoélastique entre ces déformations internes et le champ appliqué produit un couple net, à l'origine de la rotation du cluster.

En s'appuyant sur ce mécanisme, El Ismaili et al. [40] ont confirmé expérimentalement que la rotation lente des agrégats résulte de cisaillements localisés aux bords, sans synchronisation des moments dipolaires individuels. Ils ont par ailleurs développé un modèle théorique décrivant ce comportement, en bon accord avec les observations expérimentales. Ce modèle relie la vitesse de rotation des agrégats aux propriétés des particules, aux paramètres du champ, ainsi qu'aux caractéristiques propres à l'agrégat, les details de derivations sont dans le chapitre 4 :

$$\omega = \gamma \ln^{2/3}\left(\frac{2^{5/2}}{3^{1/4}e^{7/3}}\frac{R_c}{a}\right)\ln^{4/3}\left(\frac{R_c}{a}\right)(a\chi)^{4/3}\frac{\Omega^{2/3}B^{8/3}}{R_c^{8/3}} \tag{2.11}$$

où

$$\gamma = \left[\frac{4\pi^2}{18A\mu_0^2}\cdot\frac{\sqrt{\nu_w}}{\eta_w}\cdot\frac{\eta_c}{C^2}\right]^{2/3}.$$

R_c : rayon de l'agrégat, a : rayon d'une bille, χ : susceptibilité magnétique, B : champ magnétique, Ω : fréquence du champ, η_w, ν_w : viscosité dynamique et cinématique de l'eau, η_c : viscosité bidimensionnelle de l'agrégat, μ_0 : perméabilité du vide, C : constante stérique,

$A \approx 0{,}6159$: facteur hydrodynamique.

Et, l'application d'un champ magnétique statique perpendiculaire induit une désagrégation rapide des agrégats [40]. Ce processus, modélisé comme un transport diffusif, permet d'estimer expérimentalement le coefficient de frottement entre les particules et le substrat.

Dans une étude plus récente, El Ismaili et al. ont examiné des clusters binaires formés de particules de tailles et de susceptibilités différentes. Ils ont observé que la vitesse de rotation dépend fortement de la composition, bien que la ségrégation interne ait peu d'influence sur la dynamique globale. Ces résultats, soutenus par leur modèle théorique généralisé, soulignent l'importance du couplage entre interactions dipolaires, dissipation et structuration interne [63].

Malgré les avancées récentes dans l'étude de la dynamique des agrégats de colloïdes isotropes, la compréhension des comportements collectifs dans des systèmes hétérogènes reste incomplète. Les structures biologiques, telles que les virus ou les assemblages de protéines cytosquelettiques, combinent souvent des éléments isotropes (sphères, coques) et anisotropes (filaments, bâtonnets), interagissant selon des règles directionnelles complexes [64]. L'effet de cette anisotropie sur la cinétique d'assemblage, la stabilité des structures formées et leur réponse à des champs externes demeure largement méconnu. Ces constats soulèvent des questions clés : quel est le comportement des particules magnétiques anisotropes (chaînes) sous un champ magnétique tournant à haute fréquence, et comment leur présence influence-t-elle la dynamique et la structuration des agrégats mixtes isotropes-anisotropes ? Mieux comprendre ces mécanismes est crucial pour concevoir des matériaux actifs et biomimétiques présentant des propriétés émergentes contrôlables.

Chapitre 3

Dynamique de chaînes permanentes superparamagnétiques sous champ magnétique tournant à haute fréquence

Introduction

Ce chapitre traite de la dynamique des chaînes permanentes soumises à un champ magnétique tournant à haute fréquence, avec pour objectif d'en caractériser les mécanismes physiques fondamentaux par une approche expérimentale et théorique.

Dans une première partie, nous détaillons les aspects techniques liés à la fabrication des chaînes permanentes. Cette étape repose sur un contrôle précis des paramètres physico-chimiques de synthèse, ainsi que des conditions d'application du champ magnétique, notamment son intensité, et sa durée.

La réponse dynamique des chaînes est ensuite analysée en fonction de leurs propriétés et de celles du champ magnétique. Nous mettons d'abord en évidence la dépendance de leur vitesse angulaire à l'intensité et à la fréquence d'un champ circulaire, ainsi qu'à leur longueur. L'influence d'un champ décrivant une trajectoire elliptique est ensuite explorée : nous montrons comment l'ellipticité affecte la vitesse de rotation, modifie la nature du mouvement, et peut induire une transition vers un état d'arrêt. La sensibilité de cette transition aux propriétés intrinsèques des chaînes et aux paramètres du champ est également examinée.

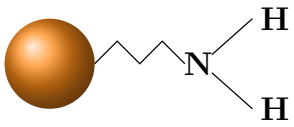
Cette double approche, expérimentale et théorique, éclairera les mécanismes fondamentaux à l'origine de la rotation à haute fréquence de chaînes permanentes. Elle apportera également des éléments de compréhension pour aborder d'autres configurations de champ, ainsi que pour analyser les interactions collectives dans des assemblages plus complexes.

3.1 Fabrication des chaînes permanentes

La fabrication de chaînes permanentes rigides constituées de billes constitue une étape essentielle de ce travail. Cette section en décrit les différentes étapes : les propriétés des particules utilisées, le protocole expérimental mis en œuvre, l'optimisation de ce protocole, ainsi que la préparation des échantillons pour les études dynamiques.

3.1.1 Caractéristiques des particules

Les chaînes permanentes utilisées dans cette étude sont formées à partir de particules superparamagnétiques commerciales, Dynabeads M-270 Amine (Thermo Fisher Scientific). Il s'agit de billes colloïdales sphériques de diamètre moyen 2,8 μm et de susceptibilité magnétique adimensionnelle $\chi = 0,756$ (le rapport de leur magnétisation $\mathbf{M}$ au champ magnétique appliqué $\mathbf{H}$), composées d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersées de nombreuses nanoparticules d'oxyde de fer [65]. La surface de ces particules est fonctionnalisée par des groupes amines, ce qui permet l'établissement de liaisons covalentes entre elles [65], comme illustré à la figure 3.1.



$a = 1,4\ \mu m$ $\chi = 0,756$

FIGURE 3.1 – Bille fonctionnalisée avec un groupement amine, de rayon a et de susceptibilité magnétique adimensionnelle χ (Dynabeads M-270 Amine, Thermo Fisher, USA).

Chaque Dynabead présente un comportement superparamagnétique. Les nanoparticules d'oxyde de fer qu'elles contiennent sont suffisamment petites (environ 8 nm) [66] pour être monodomaines magnétiques, c'est-à-dire que la nanoparticule entière agit comme un macrospin unique, tous les spins atomiques à l'intérieur étant alignés. Chaque nanoparticule possède un axe facile d'aimantation, généralement déterminé par son anisotropie cristalline ou sa forme [67]. Le moment magnétique tend à s'aligner dans l'une des deux directions stables le long de l'axe facile, correspondant aux minima énergétiques opposés de la nanoparticule.

En absence de champ externe, l'agitation thermique permet au moment magnétique de basculer de manière stochastique entre ces deux orientations, ainsi que de fluctuer légèrement autour de l'axe facile. Cette dynamique conduit à une aimantation moyenne nulle à l'échelle macroscopique. La vitesse de ces inversions est caractérisée par le temps de relaxation de Néel, τ_N, défini par [67] :

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \tag{3.1}$$

où τ_0 est le temps de tentative de renversement caractéristique propre au matériau (typiquement 10^{-9} s [68]), K la constante d'anisotropie magnétique (définie comme l'énergie par unité de volume nécessaire pour dévier le moment magnétique d'une nanoparticule de sa direction d'orientation préférentielle), V le volume de la nanoparticule, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Pour les Dynabeads M-270, les nanoparticules d'oxyde de fer incorporées dans la matrice polymère présentent des tailles caractéristiques telles que leur temps de relaxation de Néel τ_N est d'environ une nanoseconde [41]. Ce temps, proche de τ_0, indique que la barrière d'énergie magnétique KV est très faible par rapport à l'énergie thermique $k_B T$, ce qui permet au moment magnétique de chaque nanoparticule de s'inverser rapidement et place ces nanoparticules dans le régime superparamagnétiques.

Sous l'effet d'un champ magnétique appliqué, ces nanoparticules superparamagnétiques tendent à s'aligner avec le champ, générant une aimantation macroscopique partielle proportionnelle à l'intensité du champ [69], de manière analogue à celle observée pour les matériaux paramagnétiques. L'aimantation maximale reste toutefois beaucoup plus élevée que celle des matériaux paramagnétiques classiques (de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-3}), car chaque nanoparticule possède un moment magnétique collectif important, résultant de l'alignement cohérent des spins atomiques à l'intérieur de la particule [9].

3.1.2 Protocole de fabrication des chaînes

Les chaînes permanentes utilisées dans cette étude sont formées à partir de colloïdes magnétiques fonctionnalisés, reliés par des liaisons covalentes. Leur auto-assemblage est induit par l'application d'un champ magnétique vertical homogène, généré par un solénoïde alimenté en courant continu. Deux stages de Master 2, réalisés par P. Kfoury [70] et par C. Ethuin [71],

ont contribué à définir la méthode de synthèse, à mettre en place le dispositif expérimental et à optimiser l'intensité du champ, fixée à 15 mT. La cellule contenant la suspension colloïdale est placée au centre du solénoïde afin de garantir une exposition uniforme au champ. Un système de ventilation est utilisé pour limiter l'échauffement induit par l'effet Joule, assurant ainsi des conditions thermiques stables tout au long du processus (voir figure 3.2).

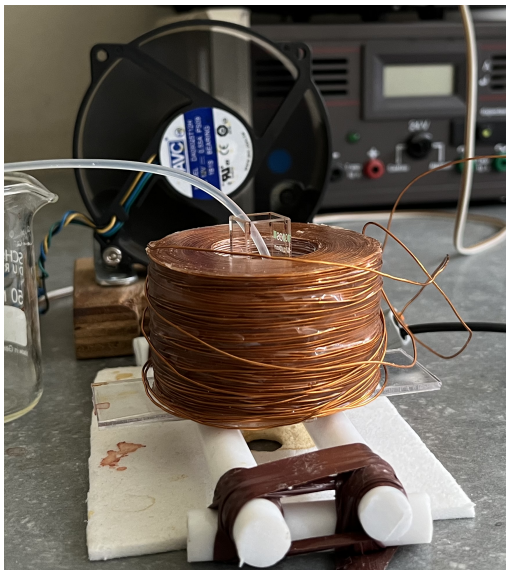


FIGURE 3.2 – Dispositif de génération du champ magnétique vertical pour la formation des chaînes. La cellule contenant la suspension colloïdale est positionnée au centre du solénoïde, qui génère un champ magnétique aligné avec son axe. Un tuyau connecté à une seringue permet l'introduction contrôlée de lysine sans perturber les chaînes en formation. Un ventilateur visible à l'arrière assure l'évacuation de la chaleur produite par le solénoïde.

Sous l'effet d'un champ magnétique externe $\mathbf{B}$, chaque colloïde superparamagnétique acquiert un moment magnétique induit donné par :

$$\mathbf{m} = \frac{V\chi\mathbf{B}}{\mu_0},$$

où V est le volume de la particule, χ la susceptibilité magnétique adimensionnelle d'une bille, et μ_0 la perméabilité du vide. Les particules interagissent alors via une interaction dipolaire magnétique, dont l'énergie s'écrit :

$$U_{\mathrm{dd}}(r,\theta) = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{m^2}{r^3}\left(1 - 3\cos^2\theta\right), \tag{3.2}$$

où r est la distance entre deux dipôles, et θ l'angle entre le vecteur de séparation $\mathbf{r}$ et

la direction du champ magnétique, comme illustré sur la figure 3.3. Cette interaction est attractive pour les angles inférieurs à l'angle critique $\theta_c = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 54{,}7°$, et devient répulsive au-delà. Ce comportement directionnel favorise l'alignement des particules le long du champ, conduisant à la formation spontanée de chaînes linéaires dans une suspension soumise à un champ magnétique homogène.

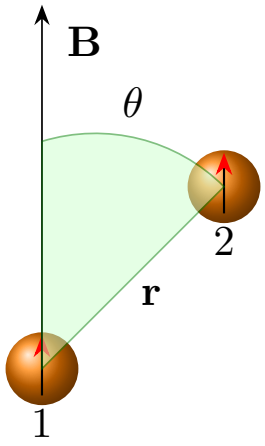


FIGURE 3.3 – Deux particules magnétiques séparées par une distance r, soumises à un champ magnétique $\mathbf{B}$. L'angle θ est formé entre la direction de $\mathbf{r}$ (axe joignant les centres) et celle du champ $\mathbf{B}$.

Dans notre configuration tridimensionnelle, les particules sont dispersées dans tout le volume d'une cellule. Lorsqu'un champ magnétique vertical est appliqué, les moments magnétiques s'alignent le long de l'axe z, induisant des interactions dipolaires attractives qui favorisent l'agrégation tête-à-queue des particules en chaînes verticales. À l'inverse, les interactions latérales sont principalement répulsives, ce qui limite l'agrégation transversale et favorise une répartition dispersée des chaînes dans le plan horizontal. Toutefois, en l'absence de champ, les particules retrouvent leur comportement superparamagnétique : leur moment magnétique fluctue thermiquement et s'annule en moyenne, entraînant la redispersion des chaînes.

Afin de stabiliser durablement ces structures, nous mettons en œuvre une réticulation covalente in situ. Cette approche repose sur l'utilisation de glutaraldéhyde, un agent bifonctionnel capable de réagir avec les groupements amines présents à la surface des particules (Dynabeads M-270 Amine), créant ainsi des liaisons covalentes irréversibles entre particules voisines. Ce protocole est inspiré de la méthode introduite par Furst et al. [25], qui ont dé-

montré l'efficacité de cette stratégie pour stabiliser des assemblages magnétiques dirigés.

Une solution mère est préparée en diluant la poudre commerciale de Dynabeads dans une solution de SDS à 2,1 g/L, utilisée comme agent tensioactif afin de prévenir l'adhésion des particules sur le substrat en quartz. La solution est soniquée, c'est-à-dire placée sous un agitateur à ultrasons, pendant 15 minutes afin d'assurer une dispersion homogène des particules. Parallèlement, 400 μL de glutaraldéhyde à 20 g/L sont versés dans une cellule en quartz. Un tuyau connecté à une seringue contenant 2,5 mL de lysine de concentration 2,5 g/L est positionné dans la cellule, sans toucher le fond, afin de permettre une introduction contrôlée sans perturber la formation des chaînes.

Un volume de 400 μL de solution mère, de concentration en particules notée C_m, est ensuite ajouté dans la cellule. Le champ magnétique vertical (15 mT) est appliqué immédiatement, induisant l'auto-assemblage des colloïdes et initiant la réticulation. Après un temps d'exposition δt, la lysine est introduite à faible débit (250 μL/min) au moyen du pousse-seringue. Cette étape permet de neutraliser l'excès de glutaraldéhyde et d'interrompre la réaction chimique, tout en préservant les structures auto-assemblées. Une fois cette opération terminée, le champ magnétique est arrêté. Les chaînes obtenues peuvent ensuite être observées par microscopie optique, figure 3.4.



FIGURE 3.4 – Chaînes permanentes observées au microscope (20×), de longueur respectivement : 3, 5, 7 et 11 billes, formées selon le protocole décrit ci-dessus.

Le protocole décrit permet la formation de chaînes permanentes et rigides. Toutefois, une fraction non négligeable de particules reste isolée à l'issue de la synthèse. Dans une optique d'optimisation, visant à augmenter la proportion de particules intégrées dans des chaînes et à contrôler leur longueur moyenne, nous étudions l'influence du temps d'application du champ magnétique δt ainsi que celle de la concentration initiale en particules C_m. Les effets de ces paramètres seront analysés en termes de longueur moyenne des chaînes et de pourcentage de

particules non agrégées.

3.1.3 Optimisation des paramètres de fabrication des chaînes

Dans cette section, nous optimisons deux paramètres de synthèse : la durée d'exposition au champ magnétique (δt) et la concentration en particules de la solution mère (C_m). L'intensité du champ magnétique a, quant à elle, déjà été optimisée et fixée à 15 mT [71]. L'objectif est de réduire la fraction de billes restant isolées en fin de processus, et ainsi favoriser l'agrégation efficace en chaînes.

L'influence de la durée d'exposition au champ magnétique est tout d'abord analysée. Les résultats expérimentaux indiquent que la proportion de particules intégrées dans des chaînes augmente significativement avec le temps d'application, ce qui reflète l'effet cumulatif du champ sur l'alignement progressif et l'agrégation dirigée des colloïdes. La figure 3.5 illustre cette évolution pour deux durées caractéristiques : après 5 minutes, la majorité des particules reste dispersée (65%), tandis qu'après 20 minutes, le pourcentage de billes isolées diminue jusque 42%, et la formation de chaînes devient prédominante. La longueur moyenne des chaînes $\langle N \rangle$ augmente de 2.62 à 3.33 billes en fonction du temps, tout comme le nombre de chaînes de longueur 3 billes et plus. Ainsi, la durée d'exposition constitue un paramètre essentiel pour contrôler l'efficacité de l'auto-assemblage.

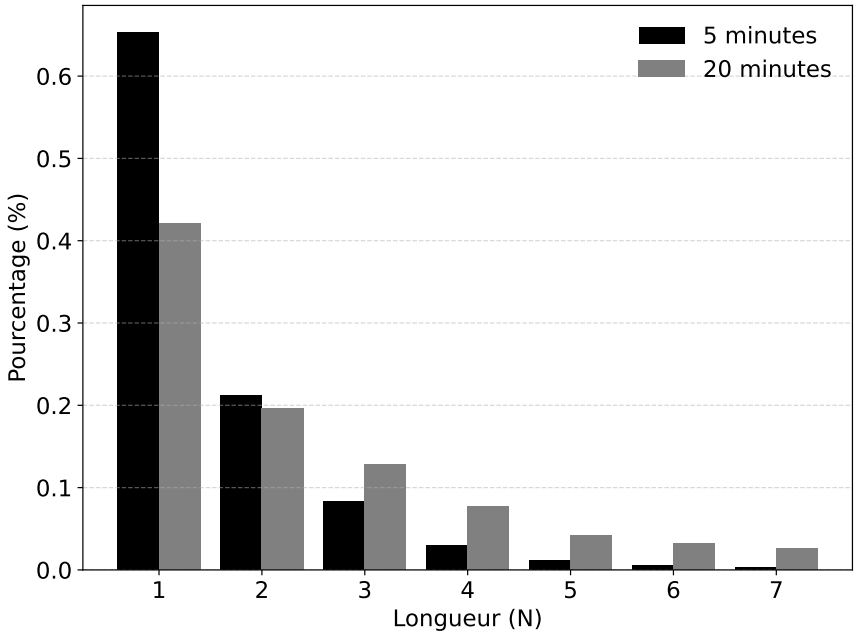


FIGURE 3.5 – Évolution de la distribution des longueurs de chaînes sous un champ magnétique de 15 mT. Les histogrammes comparent les distributions mesurées après une exposition de 5 minutes (barres noires) et de 20 minutes (barres grises hachurées).

Ces résultats montrent que le temps d'application du champ magnétique contrôle à la fois le taux d'agrégation et la longueur des chaînes formées. Lorsque ce temps dépasse 20 minutes, des chaînes très longues apparaissent ; toutefois, celles-ci tendent à devenir plus flexibles au-delà d'une dizaine de particules, perdant ainsi la rigidité recherchée dans ce travail. En conséquence, un temps d'exposition de 20 minutes est retenu comme compromis optimal entre efficacité d'agrégation et rigidité structurale. L'étude se focalise à présent sur l'influence de la concentration en particules dans la solution mère (C_m).

La figure 3.6 présente la distribution des longueurs de chaînes obtenues pour deux concentrations représentatives de la solution mère : 2 et 7 particules/µL, avec une durée d'exposition (δt) au champ magnétique de 20 minutes. À faible concentration, la plupart des particules restent isolées ou forment des chaînes très courtes. En revanche, une concentration plus élevée favorise significativement l'agrégation, avec plus de 65 % des particules intégrées dans des chaînes. Un autre point important est l'évolution de la longueur moyenne des chaînes $\langle N \rangle$ en fonction de la concentration C_m, qui augmente de 2,89 à 4,32. Cela met en évidence un déplacement net de la distribution vers des chaînes plus longues. Cette analyse nous a permis de déterminer l'influence de la concentration sur la formation des chaînes.

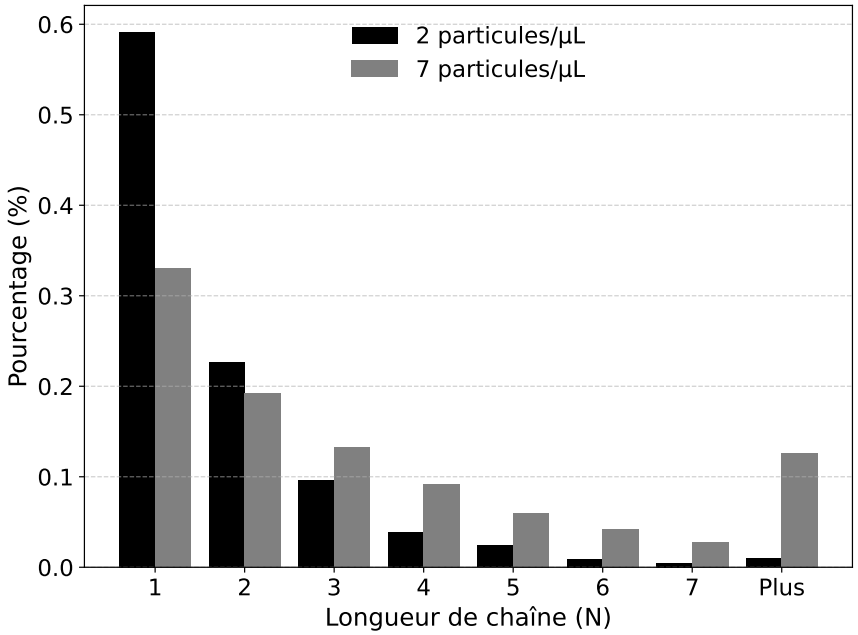


FIGURE 3.6 – Influence de la concentration en particules (C_m) sur la distribution des longueurs de chaînes sous un champ magnétique de 15 mT pour une durée de 20 minutes. Les histogrammes comparent les distributions obtenues pour 2 particules/µL (barres noires) et 7 particules/µL (barres grises hachurées).

Cette analyse a permis de définir les conditions optimales de synthèse retenues pour la suite de l'étude : une exposition au champ magnétique de 20 minutes à une intensité de 15 mT, et une concentration en particules d'environ 7 particules/µL dans la solution mère. Des concentrations plus élevées peuvent en effet conduire à la formation d'agrégats latéraux, ce qui peut empêcher la formation correcte des chaînes.

3.1.4 Préparation de l'échantillon pour l'étude dynamique

En vue de l'étude de la dynamique des chaînes permanentes, la préparation de l'échantillon suit le protocole suivant :

Une cellule analytique en verre (Hellma, $1 \times 1 \times 3{,}5\,\mathrm{cm}^3$) est soigneusement nettoyée à l'eau ultrapure, puis séchée à l'air comprimé afin d'éliminer toute impureté susceptible d'interférer avec les observations. Un volume de $400\,\mu$L d'une solution de dodécylsulfate de sodium (SDS), à une concentration de 2,1 g/L, est ensuite introduit dans la cellule. Le SDS agit comme milieu dispersant pour les chaînes, contribuant à leur stabilisation et à la prévention d'interactions non désirées.

À cette solution, $10\,\mu$L de la suspension contenant les chaînes synthétisées sont ajoutées.

Le système est ensuite laissé au repos pendant environ 10 minutes, afin de permettre aux chaînes de se stabiliser et de se déposer au fond de la cellule. On obtient alors un réseau dispersé de chaînes, dont la densité surfacique varie typiquement entre 10 et 50 chaînes/cm^2.

Une chaîne individuelle est ensuite sélectionnée visuellement, en veillant à ce qu'elle soit éloignée d'au moins 100 μm de ses voisines, de manière à limiter les interactions inter-chaînes. Sa rigidité est vérifiée par l'application d'un champ magnétique statique vertical : l'absence de déformation ou de dissociation indique une structure stable et réticulée, caractéristique d'une chaîne permanente.

Après cette vérification, la chaîne est soumise à un champ magnétique rotatif dans le plan horizontal. Ce champ induit un mouvement de rotation de la chaîne, dont la vitesse angulaire ω est inférieure à la fréquence Ω du champ appliqué. En parallèle, une séquence d'images est enregistrée à l'aide d'une caméra montée sur microscope, à une cadence de 5 images par seconde, contrôlée par un programme dédié, d'ImageJ (µManager).

3.2 Dispositif expérimental et modélisation physique

Cette section présente les fondements physiques ainsi que le protocole expérimental mis en œuvre pour l'étude de la dynamique des chaînes permanentes. Elle se compose de deux parties : la première définit le champ magnétique tournant utilisé pour induire la rotation des chaînes ; la seconde décrit le dispositif expérimental permettant de générer et de contrôler ce champ.

3.2.1 Définition du champ magnétique tournant

Le champ magnétique utilisé pour induire la rotation des chaînes superparamagnétiques est appliqué dans le plan (x, y) sous la forme d'un champ tournant, composé de deux composantes sinusoïdales orthogonales :

$$\mathbf{B}(t) = B_x \cos(2\pi\Omega t)\, \mathbf{e}_x + B_y \cos(2\pi\Omega t - \Theta)\, \mathbf{e}_y, \tag{3.3}$$

où B_x et B_y sont les amplitudes des composantes selon x et y, Ω est la fréquence du champ magnétique, et Θ est le déphasage entre les deux composantes.

Ce champ décrit en général une ellipse dans le plan (x, y), dont la forme dépend de B_x, B_y et Θ. L'équation implicite de cette trajectoire est donnée par :

$$\left(\frac{B'_x}{B_x}\right)^2 + \left(\frac{B'_y}{B_y}\right)^2 - 2\frac{B'_x B'_y}{B_x B_y}\cos(\Theta) = \sin^2(\Theta), \tag{3.4}$$

où $B'_x(t) = B_x \cos(2\pi\Omega t)$ et $B'_y(t) = B_y \cos(2\pi\Omega t - \Theta)$ sont les composantes instantanées du champ. Lorsque $\Theta = \frac{\pi}{2}$ et $B_x = B_y = B$, l'ellipse devient un cercle : le champ décrit alors une trajectoire circulaire de rayon B, et s'écrit :

$$\mathbf{B}(t) = B\left[\cos(2\pi\Omega t)\,\mathbf{e}_x + \sin(2\pi\Omega t)\,\mathbf{e}_y\right]. \tag{3.5}$$

Le champ circulaire peut être considéré comme un cas particulier du champ elliptique, correspondant à une rotation uniforme dans le plan avec des composantes $B'_x(t)$ et $B'_y(t)$ de même amplitude et en quadrature de phase. La modification du déphasage Θ ou des amplitudes B_x, B_y permet d'explorer des régimes dynamiques anisotropes, dans lesquels la symétrie du champ est rompue, comme illustré sur la figure 3.7.

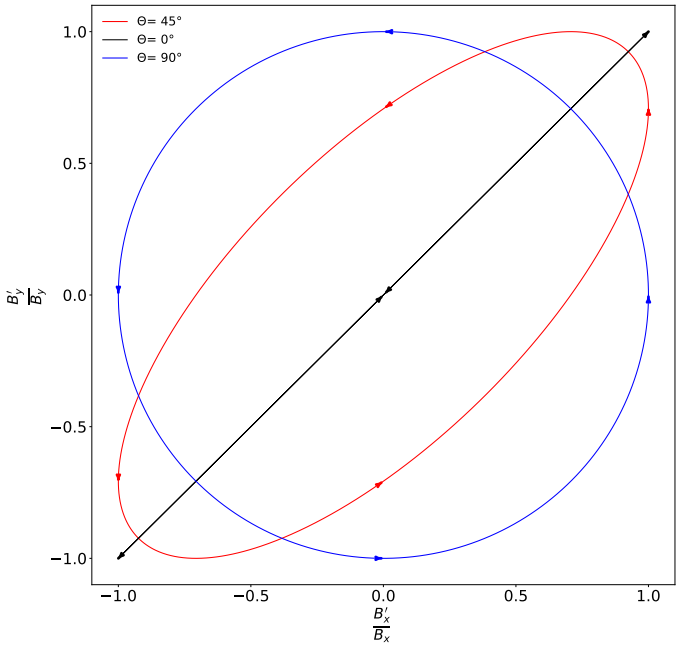


FIGURE 3.7 – Évolution du vecteur champ magnétique dans le plan (x, y) pour $\Theta = 0°$, 45°, et 90°, illustrant les effets du déphasage entre les composantes sur le vecteur champ magnétique résultant.

3.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis en place pour l'étude de la dynamique des chaînes permanentes repose sur la génération d'un champ magnétique bidimensionnel rotatif contrôlé. Celui-ci est produit par deux paires de bobines de Helmholtz, disposées orthogonalement et imbriquées, comme illustré sur la figure 3.8.

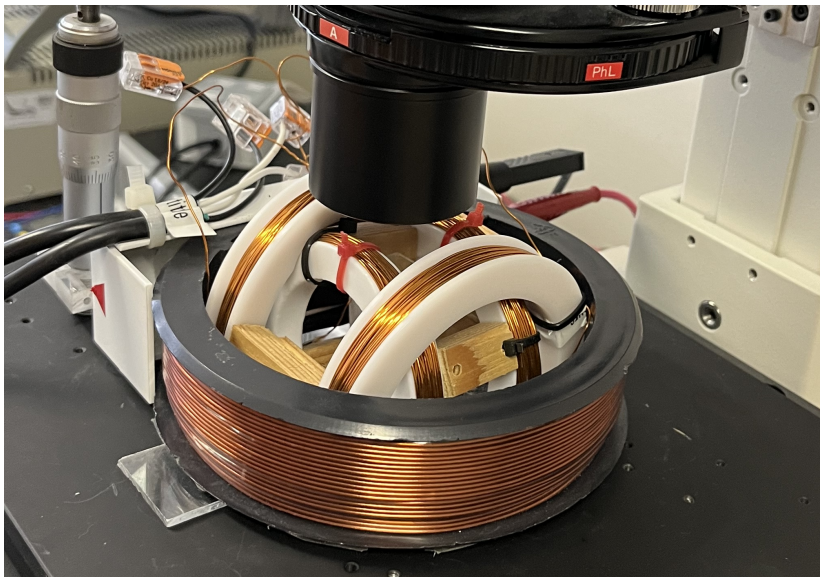


FIGURE 3.8 – (a) Dispositif expérimental pour les études dynamiques. La cellule contenant l'échantillon est placée au centre de deux paires de bobines d'Helmholtz (les supports blancs), qui génèrent un champ magnétique dans le plan $\mathbf{B} = (B\cos(2\pi\Omega t), B\cos(2\pi\Omega t - \Theta), 0)$. Et un solénoïde (le support noir) génère un champ magnétique statique vertical. L'ensemble est placé sur la platine du microscope.

L'alimentation des bobines est assurée par un générateur de signaux arbitraires (Rigol DG1022), capable de produire des signaux périodiques (sinusoïdaux, carrés ou triangulaires) dans une plage de fréquences allant de 1 µHz à 20 MHz, avec une amplitude réglable entre 2,5 mVpp et 10 Vpp. Cependant, la puissance fournie par le générateur étant insuffisante pour atteindre les intensités du courant nécessaires à la génération d'un champ magnétique de l'ordre du millitesla, le signal est amplifié à l'aide d'un amplificateur de puissance (QSC GX7), de bande passante de 20 Hz à 20 kHz, permettant d'augmenter significativement le courant tout en conservant la fidélité du signal, comme illustré sur la figure 3.9.

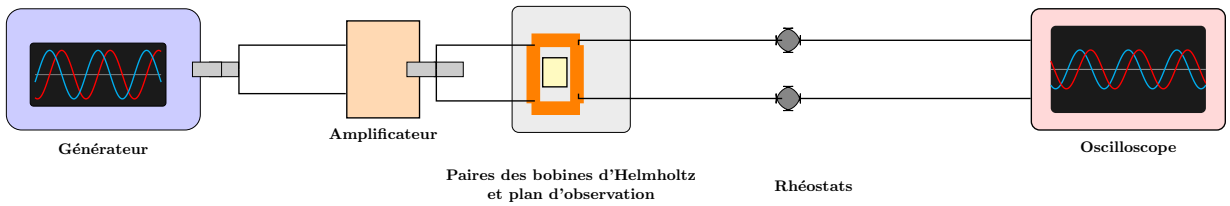


FIGURE 3.9 – Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la dynamique des chaînes permanentes. Le système comprend un générateur de signaux, un amplificateur de puissance, un ensemble de bobines pour la génération du champ magnétique rotatif, deux rhéostats et un oscilloscope.

Les courants amplifiés alimentent deux paires de bobines de Helmholtz montées sur la platine d'un microscope inversé. Ce dernier est équipé d'une caméra CCD permettant l'enregistrement de la dynamique des chaînes à une cadence de 5 images par seconde. L'observation est réalisée à l'aide d'un objectif Nikon de grossissement 20×. La cellule contenant l'échantillon est positionnée au centre du dispositif, à l'intersection des champs générés par les deux paires de bobines. Un solénoïde supplémentaire, orienté verticalement, permet d'appliquer un champ magnétique statique perpendiculaire au plan, utilisé pour évaluer la rigidité des chaînes permanentes formées, comme illustré à la figure 3.8.

Afin de générer un champ magnétique rotatif stable, circulaire et homogène, il est indispensable de contrôler avec précision la phase relative entre les signaux alimentant les deux paires de bobines. Celles-ci présentent en effet des caractéristiques géométriques et électriques légèrement différentes (tableau 3.1) : la paire 1 possède un rayon plus grand (4,3 cm contre 3,4 cm pour la paire 2) et davantage de spires (202 contre 160), ce qui se traduit par une résistance comparable (6,6 Ω contre 6,3 Ω) mais une inductance nettement plus élevée (3,1 mH contre 1,3 mH). Ces différences d'impédance induisent un déphasage distinct entre la tension appliquée et le courant circulant dans chaque paire. Pour le mesurer et le corriger, un oscilloscope est connecté aux bornes des rhéostats (20 Ω) placés en série avec chaque bobine, ce qui permet d'ajuster finement les signaux du générateur afin d'assurer la quadrature souhaitée entre les courants, et donc entre les composantes B_x et B_y du champ magnétique.

	Rayon (cm)	Résistance R (Ω)	Inductance L (mH)	Nombre de spires
Paire de bobines 1	4.3	6.6	3,1	202
Paire de bobines 2	3.4	6.3	1,3	160

TABLE 3.1 – Caractéristiques électriques et géométriques des deux paires de bobines de Helmholtz.

3.3 Méthodes d'analyse des données

L'analyse de la dynamique des chaînes permanentes repose sur la mesure de leur orientation angulaire au cours du temps, permettant d'en déduire leur vitesse angulaire et leur vitesse instantanée.

Vitesse angulaire

La vitesse angulaire d'une chaîne est déterminée à partir d'une série d'images acquises à intervalles de temps réguliers Δt, pendant que la chaîne est soumise au champ tournant. L'orientation angulaire de la chaîne est suivie à l'aide du logiciel ImageJ (Fiji), image par image. À partir d'une orientation de référence, on identifie le nombre de révolutions complètes n effectuées par la chaîne, puis on mesure la durée totale correspondante à partir du nombre d'images analysées N. La vitesse angulaire ω est alors donnée par :

$$\omega = \frac{n}{N \cdot \Delta t}$$

Les vitesses angulaires sont calculées sur une série de 2 à 20 révolutions, selon la longueur de la chaîne. Un exemple illustrant cette procédure expérimentale, incluant trois images extraites à des instants successifs, est présenté en figure 3.10.

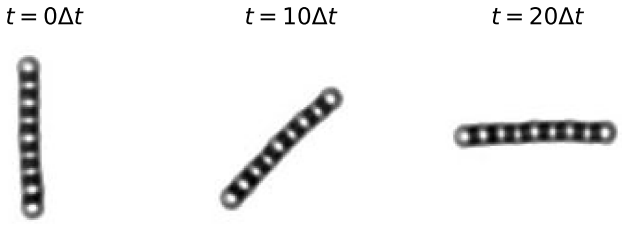


FIGURE 3.10 – Suivi de la rotation d'une chaîne colloïdale permanente soumise à un champ magnétique rotatif. Les images, extraites d'une séquence vidéo, illustrent l'évolution de l'orientation de la chaîne à trois instants successifs, espacés d'un intervalle de temps $10\Delta t$.

Vitesse instantanée

Dans le cas du champ magnétique elliptique, en complément de la mesure de la vitesse angulaire moyenne sur plusieurs révolutions, l'analyse porte également sur la vitesse angulaire instantanée de la chaîne. Celle-ci est estimée à partir de la variation d'orientation entre deux instants consécutifs :

$$\omega_i = \frac{\phi_i - \phi_{i-1}}{\Delta t}$$

où ϕ_i désigne l'angle mesuré à l'instant t_i comme illustré à la figure 3.11 et Δt le pas de temps entre deux images.

3.4 Dynamique des chaînes permanentes sous un champ magnétique circulaire

Dans cette section, nous étudions la dynamique des chaînes permanentes soumises à un champ magnétique circulaire tournant dans le plan (x, y). Ce champ exerce un couple magnétique de module constant, induisant la rotation des chaînes. Nous analysons ici la vitesse angulaire moyenne en fonction de l'intensité et de la fréquence du champ magnétique (variant de 50 à 660 Hz), ainsi que de la longueur des chaînes. Dans cette gamme de fréquences explorée, nous nous attendons à observer une augmentation de la vitesse de rotation en fonction de la fréquence du champ magnétique.

Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous exposons le modèle théorique que nous avons développé afin d'expliquer la dynamique des chaînes permanentes.

3.4.1 Modèle théorique de la dynamique de chaîne permanente

Sous l'effet d'un champ magnétique en rotation lente, des chaînes permanentes de particules paramagnétiques tournent de manière synchrone avec le champ. La rotation de la chaîne est entraînée par un couple magnétique, qui a pour objectif d'aligner les dipôles des particules avec le champ externe, minimisant ainsi l'énergie potentielle. Un couple visqueux opposant la rotation de la chaîne empêche l'alignement complet des chaînes avec le champ magnétique, induisant ainsi un déphasage angulaire entre l'axe de la chaîne et le champ. L'équilibre entre les couples magnétiques et visqueux décrit la rotation des chaînes permanentes observée dans le régime basse fréquence (c'est-à-dire pour $\Omega < 10$ Hz) [11,37], à l'état stationnaire.

Dans ce régime, les chaînes permanentes tournent à la même fréquence que le champ externe, Ω, avec un déphasage qui augmente avec Ω. Lorsque le déphasage dépasse un angle critique, les chaînes connaissent une rotation non uniforme caractérisée par des mouvements périodiques avant-arrière. Dans le régime de fréquence intermédiaire, asynchrone, les chaînes continuent de tourner dans la direction du champ magnétique, mais avec une vitesse angulaire moyenne plus faible. Finalement, à des fréquences plus élevées, la chaîne s'arrête, incapable de suivre le champ externe [39].

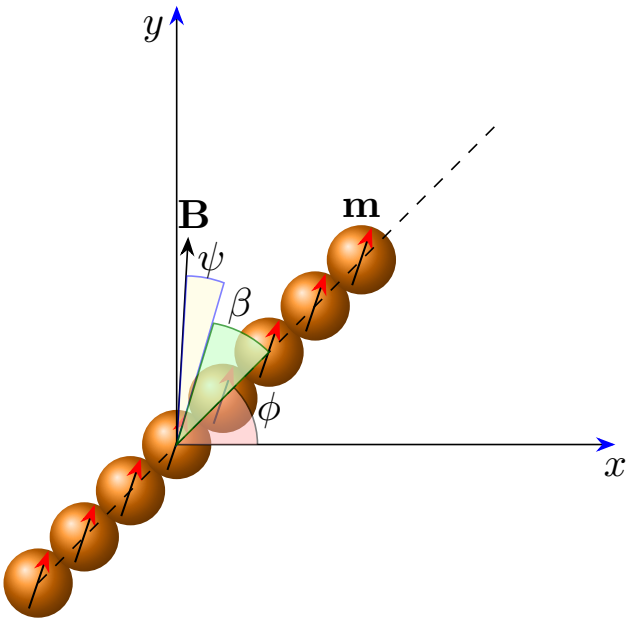


FIGURE 3.11 – Représentation schématique du modèle. ϕ est l'angle entre l'axe des x et l'axe de la chaîne, β est l'angle entre l'axe de la chaîne et le moment magnétique des billes $\mathbf{m}$, et ψ est l'angle entre le moment magnétique des billes $\mathbf{m}$ et le champ magnétique externe $\mathbf{B}$.

Ici, nous étudions des fréquences de rotation du champ beaucoup plus élevées que celles des régimes synchrones et asynchrones précédemment étudiés. Dans cette gamme de fréquences (Ω>50 Hz), nous observons à nouveau une rotation des chaînes, bien que celle-ci soit beaucoup plus lente que celle du champ externe. Dans cette section, nous proposons un mécanisme physique de rotation lente des chaînes dans le régime haute fréquence. Le mécanisme proposé repose sur la rotation des moments dipolaires des billes à la vitesse du champ externe [23], tandis que la rotation de l'axe de la chaîne est beaucoup plus lente.

Comme rapporté dans le travail de Janssen et al. [23], les particules d'oxyde de fer intégrées dans les billes magnétiques ont un temps de relaxation non nul, ce qui induit un déphasage entre le champ appliqué et le moment magnétique induit. Pour décrire la dynamique des chaînes, nous considérons donc deux couples magnétiques agissant sur la chaîne. Premièrement, le couple Γ_{m_1} provenant de l'interaction entre les dipôles le long de la chaîne permanente, qui ne sont pas alignés avec l'axe de la chaîne, formant un angle β [11]. Deuxièmement, le couple Γ_{m_2} résultant du déphasage entre le champ magnétique externe et les dipôles [39], d'un angle constant noté Ψ. Comme nous le montrerons, ce deuxième terme

Γ_{m_2}, qui n'a pas été pris en compte dans les études précédentes sur la rotation des chaînes permanentes [11], fournit une explication pour la rotation des chaînes dans le régime haute fréquence. Le mouvement à l'état stationnaire de la chaîne permanente résulte d'un équilibre entre ces deux couples magnétiques et le moment visqueux (Γ_v) :

$$\Gamma_{m_1} + \Gamma_{m_2} = \Gamma_v. \tag{3.6}$$

La Fig 3.11 montre les différents paramètres utilisés dans notre modèle. Considérons une chaîne permanente de N billes de rayon a et de susceptibilité magnétique χ . Lors de l'application d'un champ magnétique B, la chaîne tourne jusqu'à une orientation instantanée définie par un angle ϕ, l'angle d'orientation entre un axe de référence horizontal et l'axe de la chaîne. À l'intérieur de la chaîne, la réponse magnétique de chaque bille peut être approximée comme un dipôle ponctuel avec un moment magnétique m qui est non aligné avec l'axe de la chaîne. L'interaction entre ces moments magnétiques le long des billes crée un couple magnétique Γ_{m_1}, comme décrit par Spatafora-Salazar et al. [11] :

$$\Gamma_{m_1} = \lambda_1 \sin(2\beta), \tag{3.7}$$

où β est l'angle de décalage entre les moments dipolaires et la chaîne, $\lambda_1 \equiv \frac{\pi N a^3 \chi^2 B^2}{6\mu_0}$, et μ_0 représente la perméabilité magnétique du vide [11, 21].

Le déphasage constant ψ entre les moments dipolaires m et le champ magnétique appliqué B mène à un deuxième couple magnétique Γ_{m_2}, comme décrit par Tierno et al. [39] :

$$\Gamma_{m_2} = \lambda_2 \sin(2\psi), \tag{3.8}$$

où $\lambda_2 \equiv \frac{2\pi N a^3 \chi B^2}{3\mu_0}$.

Les couples magnétiques sont équilibrés par le couple visqueux Γ_v :

$$\Gamma_v = \zeta_r \omega, \tag{3.9}$$

où ζ_r est le coefficient de friction rotatoire de la chaîne, défini par $\zeta_r = \frac{8\pi a^3 N^3 \eta_w}{3\ln(\sigma N)}$, avec η_w la viscosité dynamique du fluide [11,72], et $\sigma = O(1)$ une constante numérique qui prend en compte les effets hydrodynamiques. La valeur exacte de σ dépend de la forme précise de la chaîne [72]. Ici, nous prenons $\sigma = 4$ car cela donne un bon ajustement de nos données expérimentales. La vitesse de rotation du champ magnétique extérieur s'écrit $\Omega = \frac{d}{dt}(\phi + \beta + \psi) = \dot{\phi} + \dot{\beta}$,

puisque ψ est constant. Et celle de la chaîne est alors $\omega = \dot{\phi}$.

L'équation 3.6, associée à la relation $\beta = \Omega t - \phi - \psi$, conduit à une équation pour ω :

$$\omega = \omega_1 \sin\left(2(\Omega t - \phi - \psi)\right) + \omega_2 \sin(2\psi), \tag{3.10}$$

où $\omega_1 \equiv \frac{\lambda_1}{\zeta_r}$ (interaction dipolaire) et $\omega_2 \equiv \frac{\lambda_2}{\zeta_r}$ (effet du déphasage).

Nous introduisons le changement de variable $y = \Omega t - \phi - \psi$ et $\hat{\Omega} = \Omega - \omega_2 \sin 2\psi$ (constante). Comme $\dot{y} = \Omega - \dot{\phi} = \Omega - \omega$, on a $\omega = \Omega - \dot{y}$. Ainsi, l'équation équation 3.10 devient :

$$\hat{\Omega} - \dot{y} = w_1 \sin 2y \tag{3.11}$$

Lorsque $\hat{\Omega} \leq \omega_1$, l'équation (3.11) admet une solution stationnaire $y =$ constante, correspondant à une rotation synchrone de la chaîne avec le champ magnétique : la vitesse angulaire de la chaîne est alors égale à celle du champ, soit $\omega = \dot{\phi} = \Omega$.

En revanche, lorsque $\hat{\Omega} > \omega_1$, le système ne peut plus suivre de manière synchrone le champ appliqué. Dans ce régime asynchrone, la solution devient dynamique et prend la forme d'un mouvement périodique non uniforme. En intégrant l'équation différentielle correspondante, on obtient l'expression suivante pour la variable auxiliaire y :

$$y(t) = \arctan\left(\frac{1}{\hat{\Omega}}\left[\omega_1 - \alpha \tan\left(\alpha(t_0 - t)\right)\right]\right),$$

où $\alpha = \sqrt{\hat{\Omega}^2 - \omega_1^2}$, et t_0 est une constante d'intégration déterminée par les conditions initiales.

En rappelant $y = \Omega t - \phi - \psi$, on peut alors réexprimer la variable physique d'intérêt $\phi(t)$, orientation de la chaîne, comme :

$$\phi(t) = \Omega t - \psi - \arctan\left(\frac{1}{\hat{\Omega}}\left[\omega_1 - \alpha \tan\left(\alpha(t_0 - t)\right)\right]\right),$$

Dans ce régime asynchrone ($\hat{\Omega} > \omega_1$), la solution de l'équation différentielle devient périodique : des oscillations de période $T = \pi/\alpha$ se superposent au mouvement de rotation de la chaîne. Dans ce cas, bien que la chaîne ne suive plus parfaitement le champ en rotation, il est encore possible de définir une vitesse angulaire moyenne sur une période de rotation. Celle-ci est calculée à partir de l'évolution de la phase $\phi(t)$ sur une période $T = \pi/\alpha$, soit :

$$\bar{\omega} = \frac{\phi(t_0 + T) - \phi(t_0)}{T} = \frac{\alpha}{\pi}\left[\phi\left(t_0 + \frac{\pi}{\alpha}\right) - \phi(t_0)\right].$$

En réintroduisant les expressions explicites de $\phi(t)$ aux bornes de l'intervalle :

$$\phi(t_0) = \Omega t_0 - \psi - \tan^{-1}\left(\frac{\omega_1}{\hat{\Omega}}\right), \quad \phi(t_0 + T) = \Omega(t_0 + T) - \psi - \tan^{-1}\left(\frac{\omega_1}{\hat{\Omega}}\right) - \pi,$$

où la soustraction de π permet d'assurer la continuité de la fonction $\phi(t)$ malgré la discontinuité de la fonction tangente. Nous en déduisons :

$$\bar{\omega} = \frac{\alpha}{\pi}\left(\Omega\frac{\pi}{\alpha} - \pi\right) = \Omega - \alpha.$$

En remplaçant $\alpha = \sqrt{(\Omega - \omega_2 \sin 2\psi)^2 - \omega_1^2}$, on obtient finalement l'expression de la vitesse angulaire moyenne en régime asynchrone :

$$\bar{\omega} = \Omega - \sqrt{(\Omega - \omega_2 \sin 2\psi)^2 - \omega_1^2}. \tag{3.12}$$

Les paramètres ω_1 et ω_2 représentent respectivement l'intensité de l'interaction dipolaire entre particules et l'effet du déphasage, définis par :

$$\omega_1 = \frac{\lambda_1}{\xi_1}, \qquad \omega_2 = \frac{\lambda_2}{\xi_2}.$$

La transition entre le régime synchrone et le régime asynchrone se produit lorsque $\hat{\Omega} = \Omega - \omega_2 \sin(2\psi)$ dépasse ω_1. Au-dessus de cette valeur, un régime asynchrone apparaît, où l'effet du déphasage devient significatif, entraînant une vitesse angulaire moyenne plus lente de la rotation de la chaîne permanente.

En traitant les nanoparticules d'oxyde de fer à l'intérieur des billes comme monodisperses, la réponse magnétique des billes est caractérisée par un seul temps de relaxation magnétique τ_M. Dès lors, la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique peut être écrite comme $\chi''(\Omega) = \chi\frac{\tau_M\Omega}{1+(\tau_M\Omega)^2}$ [23], ce qui donne l'expression suivante pour l'angle de déphasage entre les dipôles et le champ externe :

$$\frac{\sin 2\psi}{2} = \frac{\chi''(\Omega)}{\chi} = \frac{\tau_M\Omega}{1 + (\tau_M\Omega)^2} \tag{3.13}$$

Dans le régime haute fréquence, c'est-à-dire pour $\Omega - \omega_2 \sin 2\psi \gg \omega_1$, et en remplaçant l'équation 3.13 dans l'équation 3.12, nous obtenons :

$$\bar{\omega} \approx 2\omega_2 \frac{\tau_M \Omega}{1 + (\tau_M \Omega)^2},$$

En remplaçant ω_2 par son expression, on a :

$$\omega_2 = \frac{\lambda_2}{\zeta_r} = \frac{2\pi N a^3 \chi B^2}{3\mu_0} \cdot \frac{3\ln(\sigma N)}{8\pi a^3 N^3 \eta_w} = \frac{\chi B^2 \ln(4N)}{4\mu_0 \eta_w N^2}.$$

Et finalement, nous obtenons :

Modèle de la dynamique des chaînes permanentes à haute fréquence

$$\bar{\omega} \approx \frac{\chi B^2 \ln(4N)}{2\mu_0 \eta_w N^2} \frac{\tau_M \Omega}{1 + (\tau_M \Omega)^2}. \tag{3.14}$$

Ce résultat théorique donne lieu à plusieurs prédictions. Premièrement, l'équation prédit une dépendance quadratique de la vitesse angulaire par rapport à l'intensité du champ magnétique $\bar{\omega} \propto B^2$. Deuxièmement, la vitesse angulaire de la chaîne permanente devrait varier en fonction de la longueur de la chaîne selon $\bar{\omega} \propto \frac{\ln(4N)}{N^2}$. Troisièmement, le modèle prédit une dépendance non monotone de la vitesse angulaire des chaînes permanentes vis-à-vis de la fréquence du champ externe, avec un maximum théorique ω_2 atteint lorsque $\Omega = 1/\tau_M$. Toutefois, dans la gamme de fréquence expérimentale étudiée ($\Omega < 1/\tau_M$), seule la phase croissante de cette relation est attendue. Et enfin, il permet de déduire le temps de relaxation moyen (τ_M) des nanoparticules constituant les billes.

3.4.2 Dépendance de la longueur

Nous étudions la dépendance de la vitesse angulaire des chaînes en fonction de leur longueur, pour trois fréquences distinctes d'un champ magnétique tournant de 1 mT d'intensité.

La figure 3.12 montre qu'une augmentation du nombre de particules N composant la chaîne s'accompagne d'une diminution de sa vitesse angulaire moyenne. La courbe en pointillés noirs correspond à un ajustement basé sur le modèle théorique $\bar{\omega} \propto A \frac{\ln(4N)}{N^2}$, où A est un paramètre libre, déterminé à partir des données pour $\Omega = 600$ Hz. Une bonne concordance est observée entre les données expérimentales et la prédiction du modèle. L'ajustement conduit à une valeur $A = 1{,}82$, ce qui permet d'estimer le temps de relaxation magnétique à $\tau_M \approx 0{,}01$ ms. Le fait que le temps τ_M soit beaucoup plus élevé que celui d'un nanodomaine magnétique unique (de l'ordre de la nanoseconde [41]) s'explique par le caractère collectif de la réponse magnétique des multiples nanodomaines présents à l'intérieur d'une même bille.

Ce comportement collectif, déjà rapporté dans la littérature [73, 74].

Par ailleurs, la figure 3.12 montre également que la vitesse angulaire des chaînes augmente avec la fréquence du champ magnétique appliqué.

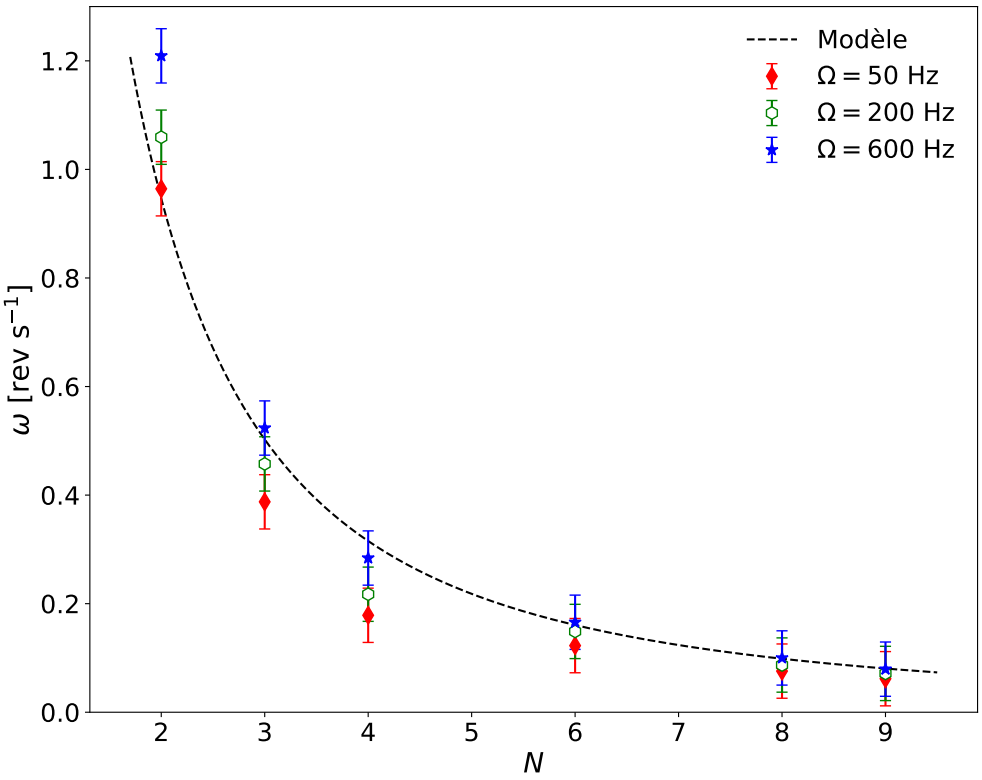


FIGURE 3.12 – La vitesse angulaire en fonction de la longueur de chaîne pour trois fréquences du champ magnétique, avec une intensité de 1 mT. La ligne pointillée en noir représente l'ajustement avec la prédiction théorique (équation 3.14). Les barres d'erreur correspondent aux erreurs standards calculées à partir de 3 à 5 expériences indépendantes.

3.4.3 Dépendance de l'intensité du champ magnétique

Dans cette section, nous analysons l'influence de l'intensité du champ sur la vitesse angulaire des chaînes paramagnétiques permanentes, pour trois longueurs distinctes.

La figure 3.13(a) présente les vitesses angulaires des chaînes en fonction de l'intensité du champ magnétique pour trois longueurs différentes ($N = 4, 5, 9$), pour une fréquence du champ fixée à 660 Hz. La vitesse angulaire augmente avec l'intensité du champ magnétique B et diminue avec le nombre de billes constituant la chaîne. La figure 3.13(b) représente les vitesses angulaires pour ces trois longueurs de chaînes, normalisées selon la dépendance

en N prédite par l'équation 3.14 ($\bar{\omega} \propto \frac{\ln(4N)}{N^2}$). Toutes les données expérimentales se superposent sur une courbe maîtresse, mettant en évidence une excellente concordance entre notre modèle théorique et nos observations expérimentales. De plus, la dépendance quadratique en B, prédite par le modèle, est confirmée expérimentalement pour toutes les longueurs de chaîne. L'ajustement des données normalisées par la loi d'échelle $\bar{\omega} = cB^2$, avec $c = 1{,}83 \times 10^6\,\mathrm{s}^{-1} \cdot \mathrm{T}^{-2}$, donne une excellente concordance, représentée par une ligne pointillée dans la figure 3.13(b).

À partir de ce coefficient d'ajustement, nous estimons le temps de relaxation magnétique moyen des nanoparticules : $\tau_M \approx 0{,}01\,\mathrm{ms}$. Cette estimation repose sur le modèle théorique en régime de haute fréquence ($\tau_M \Omega \ll 1$), selon lequel :

$$c = \frac{\chi}{2\mu_0 \eta_w} \cdot \tau_M \cdot \Omega \tag{3.15}$$

Les paramètres utilisés sont les suivants : le champ magnétique appliqué varie entre $B = 0{,}5$ et $3\,\mathrm{mT}$, la fréquence du champ tournant est fixée à $\Omega = 660\,\mathrm{Hz}$, la susceptibilité magnétique adimensionnelle est $\chi = 0{,}756$, la viscosité dynamique du fluide (eau) est $\eta_w = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{Pa} \cdot \mathrm{s}$, la perméabilité du vide vaut $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\,\mathrm{N} \cdot \mathrm{A}^{-2}$, et la chaîne étudiée contient $N = 9$ particules. Nous retrouvons la même valeur de τ_M que celle estimée précédemment à partir de la dépendance en taille de la vitesse angulaire. Cela est cohérent puisque les mesures portent sur les mêmes billes, dont la relaxation magnétique est déterminée par les nanoparticules qu'elles contiennent. L'incertitude sur la vitesse angulaire est évaluée par propagation d'erreurs, en considérant l'incertitude sur le nombre de révolutions n ($\pm$ 5°, soit $\sigma_n = 5/360$ tours), sur le comptage de frames N ($\pm$ 1 frame) et sur l'intervalle Δt entre deux frames (négligeable).

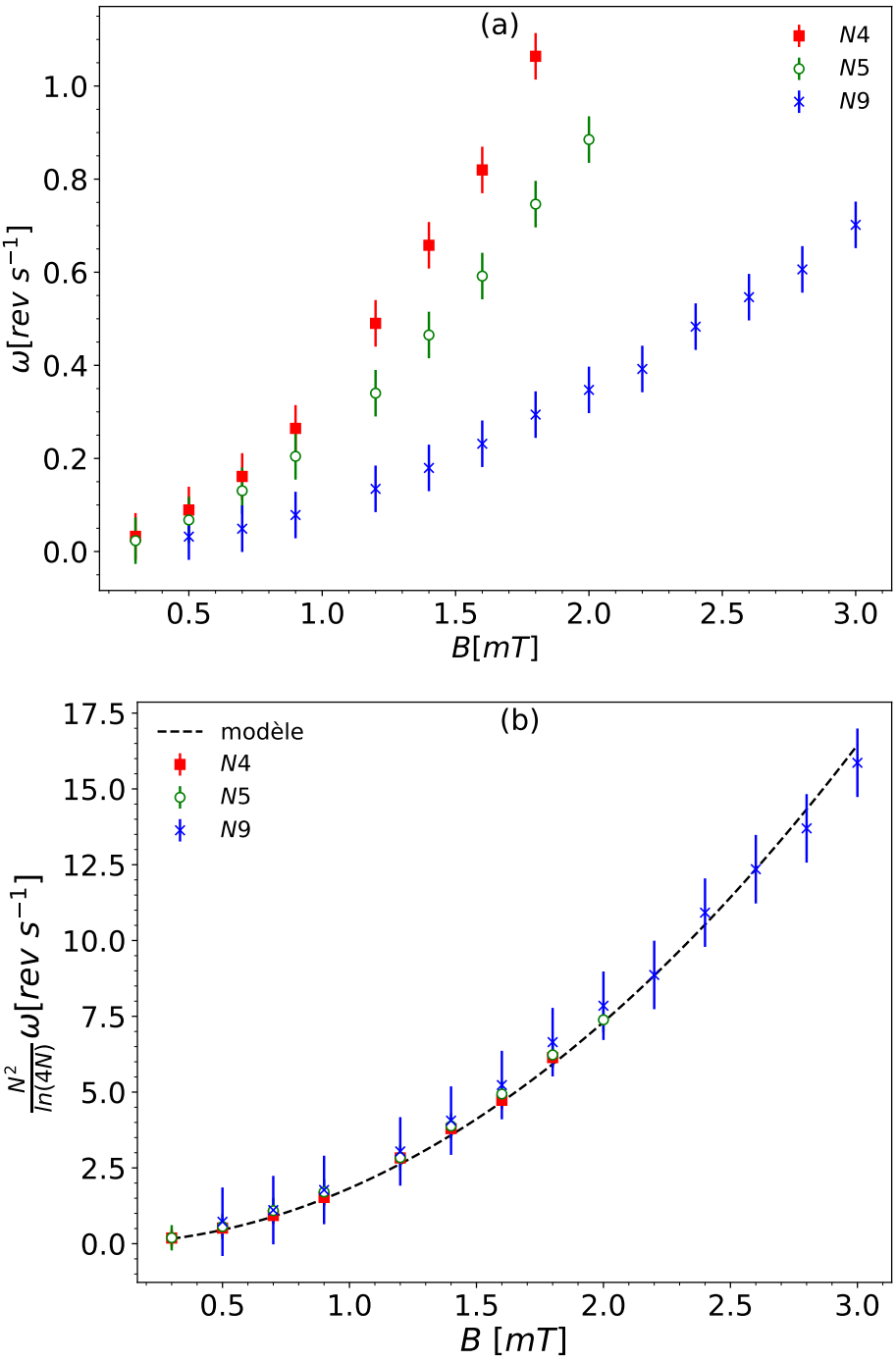


FIGURE 3.13 – a) La vitesse angulaire en fonction de l'intensité du champ magnétique pour trois longueur différentes, la fréquence du champ magnétique est fixée à 660 Hz. b) La vitesse angulaire normalisée, $\frac{N^2}{\ln(4N)}\omega$, en fonction de l'intensité du champ magnétique ($\Omega = 660\,\text{Hz}$) pour les trois longueurs. La ligne pointillée en noir représente l'ajustement avec le modèle théorique (équation 3.14). Les barres d'erreur représentent les incertitudes de mesure.

3.4.4 Dépendance de la fréquence du champ magnétique

Dans cette partie, nous analysons l'évolution de la vitesse angulaire des chaînes permanentes en fonction de la fréquence du champ magnétique appliqué, dans la gamme accessible expérimentalement (50–660 Hz), l'augmentation de cette vitesse étant attendue conformément aux prédictions du modèle.

La figure 3.14(a) présente les vitesses angulaires mesurées pour trois longueurs de chaînes ($N = 4, 5, 9$) sous un champ de $B = 1\,\mathrm{mT}$. Les résultats montrent que les chaînes tournent à une vitesse inférieure à la fréquence du champ, et que cette vitesse augmente régulièrement avec la fréquence dans la plage étudiée. La figure 3.14(b) montre ces mêmes données normalisées selon la dépendance en N prédite par l'équation 3.14 ($\bar{\omega} \propto \frac{\ln(4N)}{N^2}$). Les données normalisées pour différentes longueurs de chaînes se regroupent sur une courbe unique dans les limites des incertitudes expérimentales, en accord avec la dépendance à la longueur de chaîne.

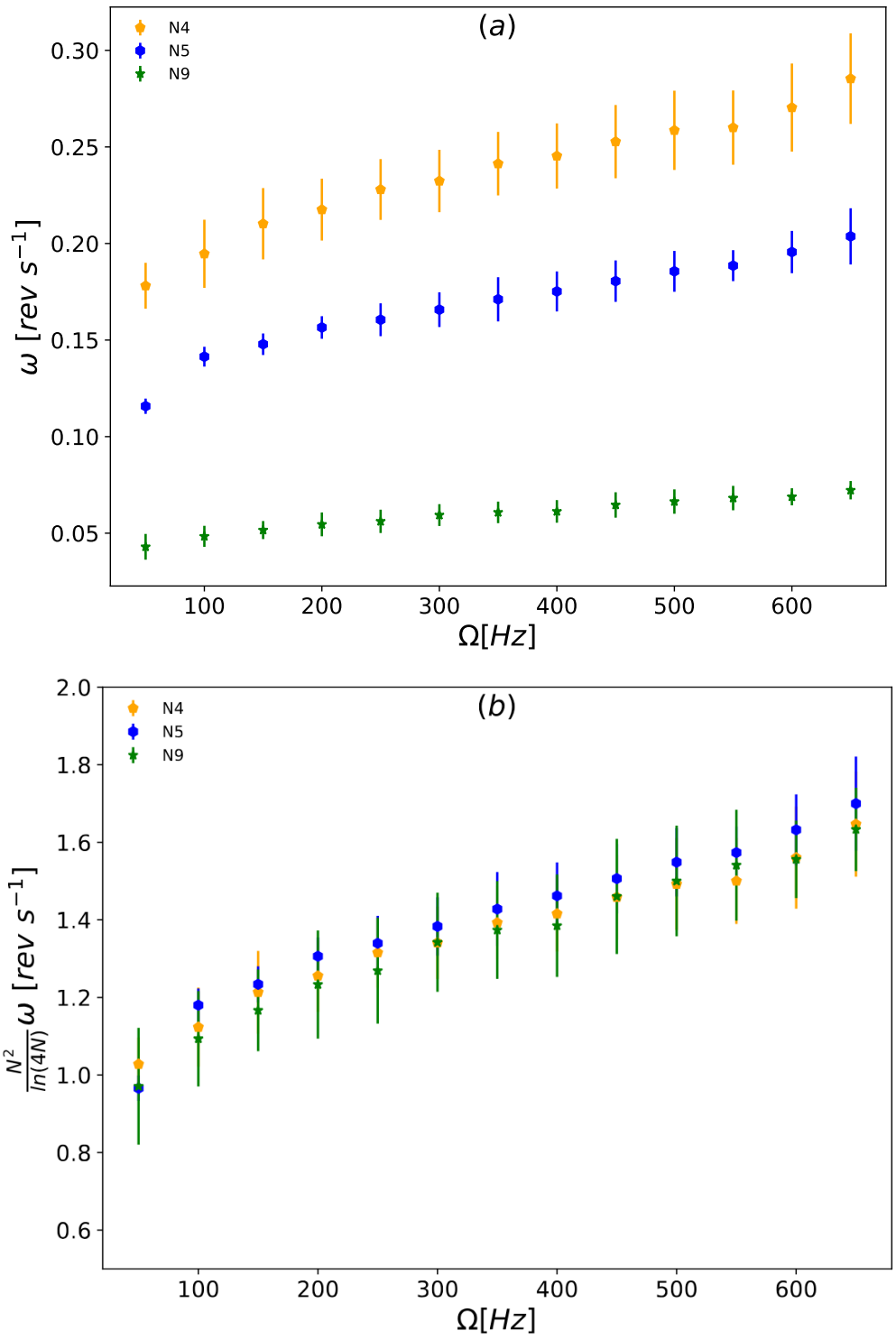


FIGURE 3.14 – a) Vitesse angulaire des chaînes permanentes ω en fonction de la fréquence du champ magnétique Ω pour trois longueurs différentes (avec $B = 1$ mT). b) Vitesse angulaire normalisée par la longueur de chaque chaîne $\frac{N^2}{\ln(4N)}\omega$ en fonction de la fréquence du champ magnétique Ω. Les barres d'erreur correspondent aux erreurs standards calculées à partir de 3 à 5 expériences indépendantes.

Notre modèle théorique prédit que la vitesse angulaire ω augmente avec la fréquence du champ, jusqu'à atteindre une valeur maximale $\bar{\omega}_{\max}$, donnée par

$$\bar{\omega}_{\max} = \frac{1}{4}\frac{\chi B^2 \ln(4N)}{\mu_0 \eta_w N^2}.$$

Pour les chaînes de tailles $N = 4, 5$ et 9, les vitesses angulaires maximales $\bar{\omega}_{\max}$ sont respectivement de $4,15$, $2,87$ et $1,06$ rev/s, calculées pour un champ magnétique $B = 1\,\mathrm{mT}$, une susceptibilité magnétique adimensionnelle $\chi = 0{,}756$, une viscosité dynamique de l'eau $\eta_w = 1,0 \times 10^{-3}\,\mathrm{Pa \cdot s}$ et une perméabilité du vide $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\,\mathrm{N \cdot A^{-2}}$, ces valeurs étant obtenues lorsque la fréquence du champ est proche de la fréquence critique, typiquement située autour de $10^5\,\mathrm{Hz}$ [75]. La fréquence critique est bien largement au-delà des fréquences accessibles par notre dispositif expérimental. Dans nos études, nous opérons à une fréquence notablement sous le seuil critique, permettant l'observation d'une augmentation de la vitesse de rotation avec la fréquence. Cela est illustré par la figure 3.15, qui présente l'évolution théorique de la vitesse angulaire normalisée, ω/ω_{max}, par rapport à la fréquence normalisée du champ magnétique $\Omega\tau_M$, conformément au modèle prédit.

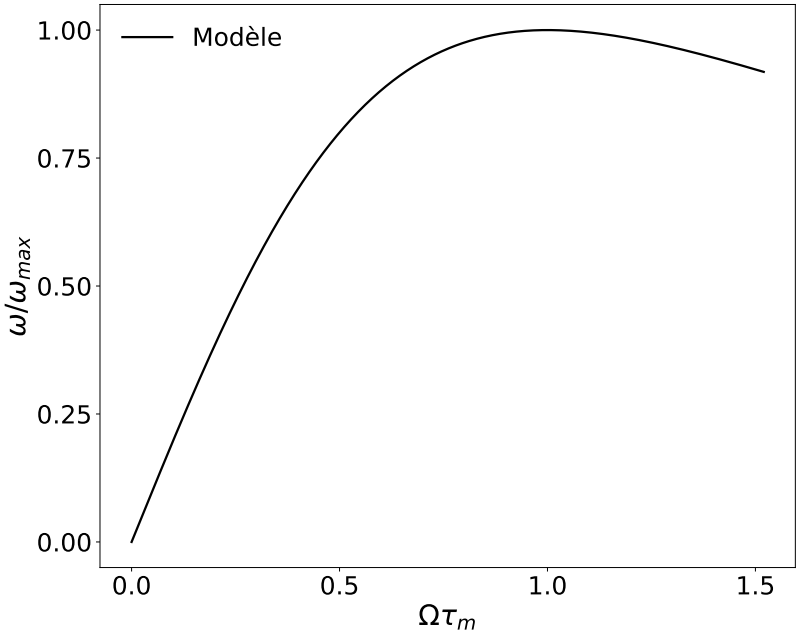


FIGURE 3.15 – Évolution théorique de la vitesse angulaire normalisée ω/ω_{max} en fonction de la fréquence normalisée du champ magnétique $\Omega\tau_M$, telle que prédite par le modèle (équation 3.14).

3.5 Dynamique des chaînes permanentes sous un champ magnétique elliptique

Après avoir étudié la dynamique des chaînes permanentes sous l'action d'un champ magnétique circulaire, nous nous intéressons à présent à leur comportement sous un champ elliptique. Ce dernier est obtenu en introduisant un déphasage $\Theta \neq 90°$ entre les composantes orthogonales du champ. Contrairement au champ circulaire, dans lequel le vecteur champ magnétique $\mathbf{B}(t) = (B_0 \cos(2\pi\Omega t),\, B_0 \sin(2\pi\Omega t))$ tourne à vitesse angulaire constante $\dot{\phi} = 2\pi\Omega$ avec un module constant $|\mathbf{B}(t)| = B_0$, le champ elliptique $\mathbf{B}(t) = (B_{0x} \cos(2\pi\Omega t),\, B_{0y} \cos(2\pi\Omega t - \Theta))$ induit une rotation non uniforme, caractérisée par une vitesse angulaire instantanée variable :

$$\dot{\phi}(t) = -\frac{2\pi\Omega\, B_{0x} B_{0y} \sin\Theta}{B_{0x}^2 \cos^2(2\pi\Omega t) + B_{0y}^2 \cos^2(2\pi\Omega t - \Theta)}$$

et un module temporellement variable $|\mathbf{B}(t)| = \sqrt{B_{0x}^2 \cos^2(2\pi\Omega t) + B_{0y}^2 \cos^2(2\pi\Omega t - \Theta)}$. Cette modulation temporelle pourrait modifier la réponse rotationnelle des chaînes, voire conduire à l'émergence de régimes dynamiques nouveaux ou instables.

L'objectif de cette analyse est d'identifier l'existence éventuelle d'un angle critique Θ_{crit}, en dessous duquel la rotation des chaînes n'est plus maintenue, et d'examiner la dépendance de ce seuil aux paramètres expérimentaux : fréquence du champ Ω, longueur N des chaînes, et caractéristiques de leur dynamique rotationnelle. Cette limite angulaire est attendue, car sous un champ elliptique, le couple magnétique exercé par le champ sur les chaînes dépend de leur orientation. Lorsque l'angle devient trop faible, le couple maximal du champ n'est plus suffisant pour compenser les effets dissipatifs, et la rotation décroche.

3.5.1 Influence de l'ellipticité sur la vitesse angulaire des chaînes

Nous étudions l'influence du déphasage Θ sur la vitesse angulaire des chaînes permanentes composées respectivement de 4, 5 et 9 billes. La figure 3.16 illustre cette évolution pour un champ magnétique d'intensité 1 mT et de fréquence 660 Hz. Les résultats montrent que la vitesse de rotation des chaînes diminue progressivement avec la réduction du déphasage Θ. Un maximum de vitesse est atteint pour $\Theta = 90°$, correspondant à un champ magnétique strictement circulaire. Lorsque le champ devient elliptique, l'amplitude du champ magnétique varie de manière non uniforme dans le plan. Cela modifie l'intensité de la force exercée sur

la chaîne en fonction de sa position. Cette modulation perturbe la régularité du mouvement, qui se traduit par des phases de ralentissement suivies de réaccélérations. Ces fluctuations se traduisent par une diminution de la vitesse angulaire moyenne, comparée à celle obtenue dans le cas circulaire. L'évaluation de l'incertitude concernant la vitesse angulaire se fait via la propagation des erreurs, en prenant en compte l'incertitude sur le nombre de révolutions n (à $\pm$ 5°, ce qui donne $\sigma_n = 5/360$ tours), sur le nombre de frames N (à $\pm$ 1 frame), ainsi que sur l'intervalle Δt entre deux frames (qui est négligeable).

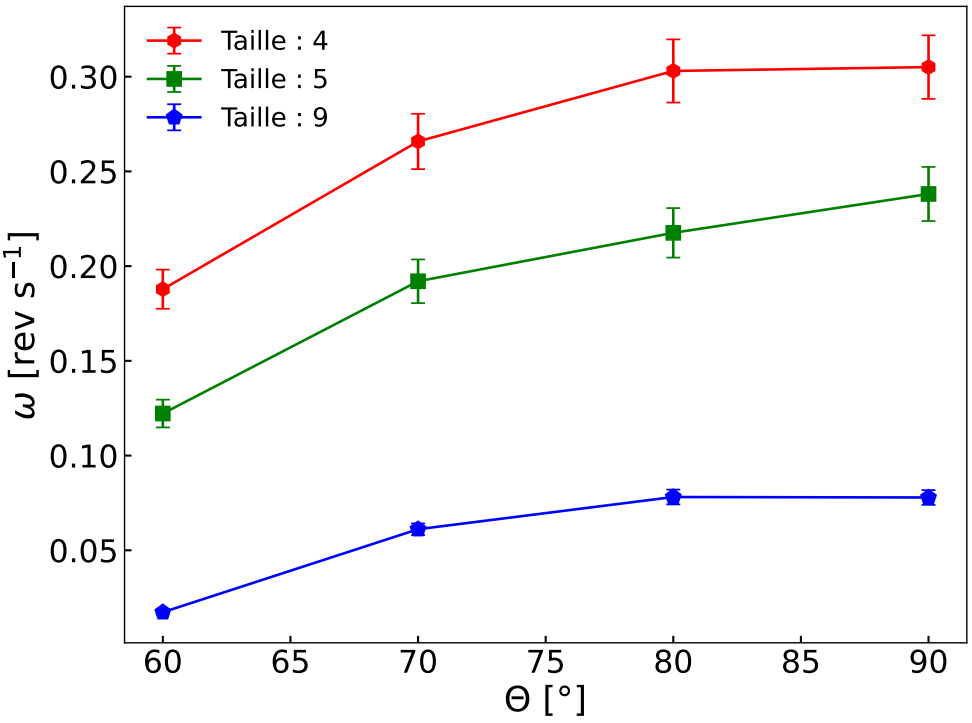


FIGURE 3.16 – Vitesse angulaire des chaînes en fonction du déphasage (Θ) entre les deux paires de bobines de Helmholtz, pour une intensité du champ magnétique de $B = 1\,\mathrm{mT}$ et une fréquence $\Omega = 660\,\mathrm{Hz}$, pour trois longueurs de chaînes (4, 5 et 9 billes). Les barres d'erreur sont obtenues par propagation de l'incertitude sur les mesures.

Pour des valeurs de déphasage s'éloignant davantage de 90°, correspondant à un champ non circulaire, des arrêts de rotation sont observés. Ces angles sont désignés par Θ_{crit}.

3.5.2 L'influence de la fréquence du champ magnétique sur l'angle critique

Après avoir étudié l'effet de l'ellipticité du champ magnétique sur la vitesse angulaire, et observé l'arrêt de la rotation des chaînes en-deçà d'un certain angle critique, nous examinons

à présent l'influence de la fréquence du champ magnétique sur la valeur de ce seuil. Ce dernier est déterminé expérimentalement en réduisant progressivement le déphasage entre les deux paires de bobines de Helmholtz, jusqu'à l'observation d'un arrêt complet.

La Fig 3.17 illustre l'évolution de l'angle critique en fonction de la fréquence du champ magnétique pour une chaîne de quatre billes, avec une intensité de champ fixée à $B = 1$ mT. Nous observons que l'angle critique diminue lorsque la fréquence du champ magnétique augmente, ce qui permet à la chaîne de continuer de tourner même sous un champ plus elliptique.

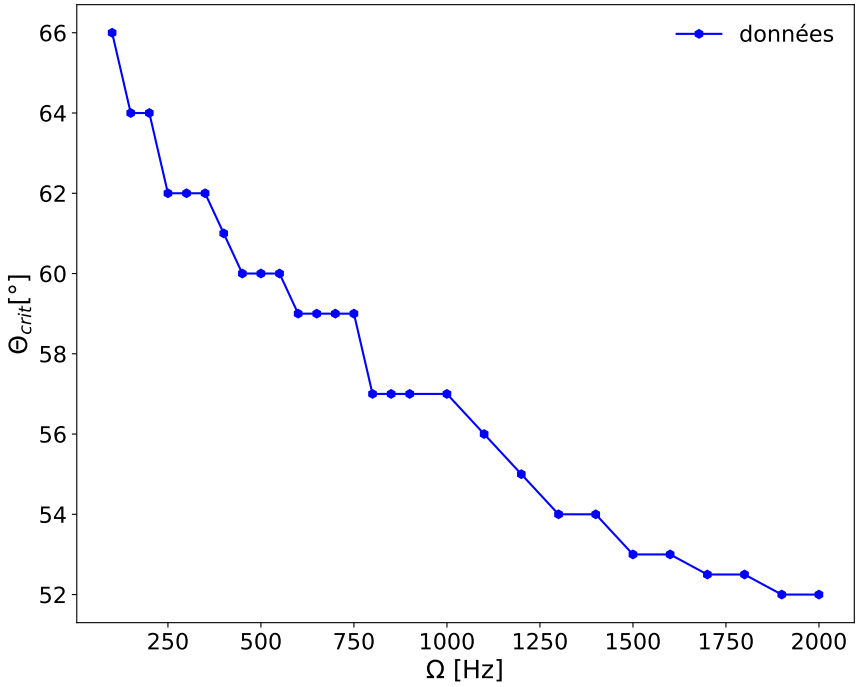


FIGURE 3.17 – L'angle critique en fonction de la fréquence du champ magnétique pour une chaine de longueur $N = 4$. L'intensité du champ magnétique est fixée 1 mT.

3.5.3 Influence de la longueur des chaînes sur l'angle critique

Un autre aspect mis en évidence est l'influence de la longueur de la chaîne sur l'angle critique. La figure 3.18 présente l'évolution de cet angle en fonction du nombre de billes N, pour un champ magnétique d'intensité $B = 1\,\text{mT}$ et une fréquence $\Omega = 660\,\text{Hz}$. Les résultats montrent que l'angle critique augmente avec la longueur de la chaîne.

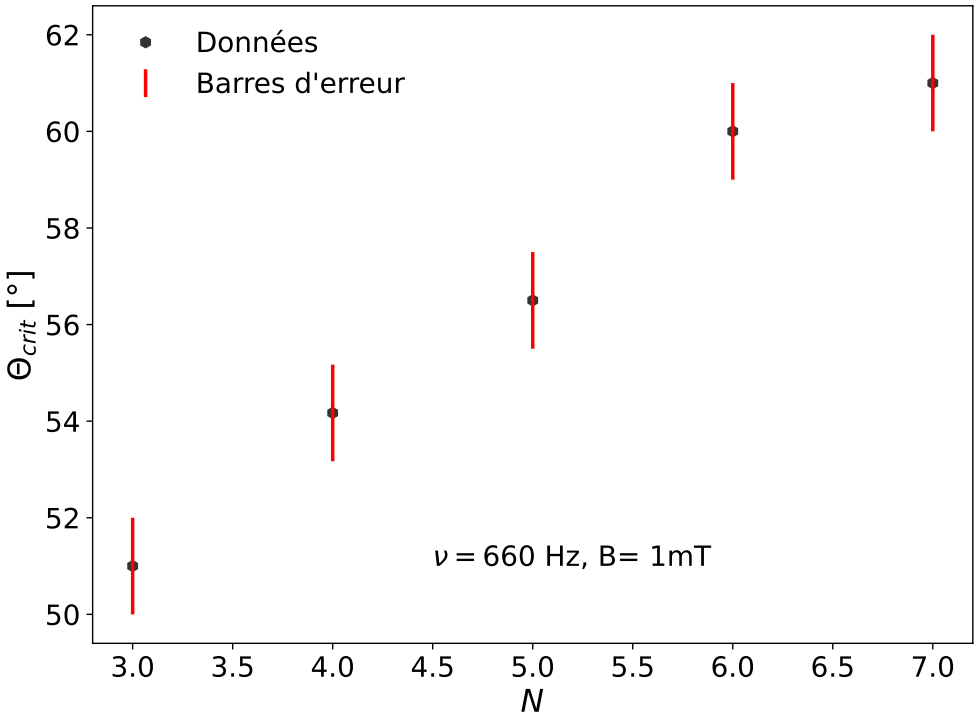


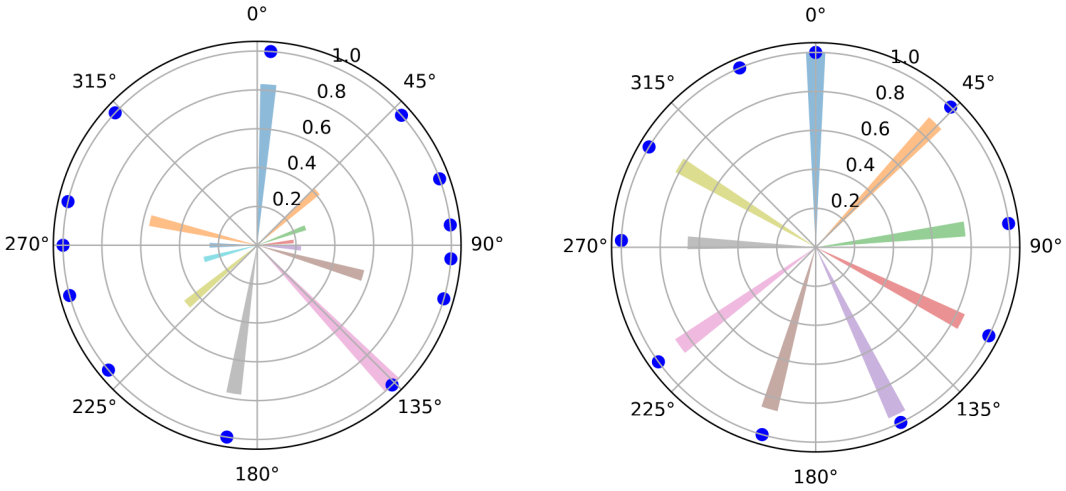
FIGURE 3.18 – L'angle critique en fonction de la longueur de la chaîne pour un champ magnétique d'intensité $B = 1\,\mathrm{mT}$ et à une fréquence $\Omega = 660\,\mathrm{Hz}$. Les barres d'erreur représentent l'incertitude expérimentale, calculée comme l'écart-type des mesures réalisées sur cinq chaînes distinctes. Elles reflètent donc la variabilité observée entre les chaînes.

3.5.4 Le caractère fluide ou saccadé de la rotation des chaînes

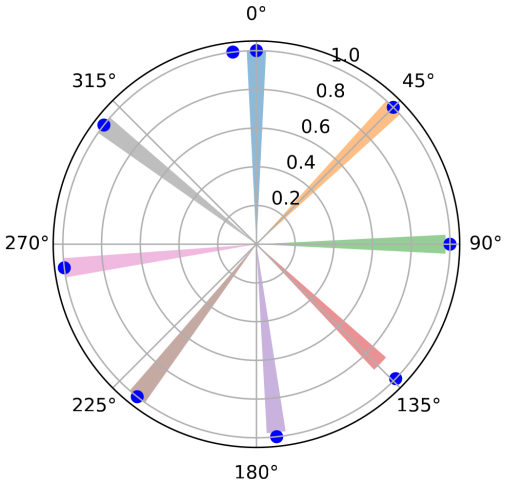
Un champ magnétique dynamique n'induit pas seulement la rotation des chaînes, il en influence également la nature de la rotation, notamment lorsque le champ devient elliptique. Dans ce cas, la rotation angulaire du champ $\mathbf{B}(t)$ n'est pas uniforme, et l'amplitude effective projetée dans cette direction varie en fonction de la position angulaire sur l'ellipse. Cette variation d'intensité génère une force d'entraînement anisotrope : la chaîne est plus fortement accélérée lorsqu'elle est alignée avec le grand axe du champ, et moins lorsqu'elle s'éloigne. Il en résulte une rotation non uniforme, caractérisée par des phases d'accélération et de ralentissement au sein d'un même révolution, rendant la dynamique plus irrégulière.

La Fig 3.19 illustre les vitesses instantanées en fonction de la progression angulaire d'une chaîne de longueur $N = 3$, soumise à trois déphasages différents : $\Theta = 60°$, $80°$ et $90°$, du champ magnétique tournant de fréquence 660 Hz et d'intensité 1 mT. Les longueurs des différents rayons représentent les vitesses instantanées normalisées, tandis que les points

bleus indiquent la progression angulaire de la chaîne. Nous observons que, plus le déphasage s'écarte de 90°, plus la dynamique devient saccadée, avec des variations marquées des vitesses instantanées. La sous-figure 3.19(c), correspondant au cas circulaire, montre une rotation fluide et régulière, où les vitesses instantanées sont proches de la vitesse moyenne.



a) $\Theta = 60°$ b) $\Theta = 80°$



c) $\Theta = 90°$

FIGURE 3.19 – Les vitesses instantanées sont représentées en fonction de la progression angulaire d'une chaîne de longueur $N = 3$, soumise à un champ magnétique tournant de fréquence 660 Hz et d'intensité 1 mT. Les points bleus indiquent la progression angulaire de la chaîne, tandis que les rayons des cercles correspondent aux vitesses instantanées normalisées. Les vitesses sont obtenues en moyennant trois mesures indépendantes, puis normalisées par la valeur maximale observée dans chaque cas. Le paramètre Θ représente le déphasage entre les composantes x et y du champ magnétique.

3.5.5 Discussion des résultats sous champ elliptique

Les résultats expérimentaux indiquent que le blocage de la rotation des chaînes sous champ elliptique résulte de la combinaison de l'oscillation périodique des couples magnétiques et de la dissipation visqueuse. Lorsque le champ s'écarte de la circularité, l'intensité des couples magnétiques induits devient cyclique : elle atteint un maximum le long de l'axe majeur de l'ellipse et un minimum le long de l'axe mineur. Ces fluctuations imposent à la chaîne une dynamique saccadée qui, combinée aux forces visqueuses, peut conduire à un décrochage de la rotation.

Plus la chaîne est longue, plus le couple visqueux est élevé, et plus elle est sensible à ces variations. Ainsi, l'angle critique, Θ_{crit}, croît avec la longueur des chaînes et décroît avec la fréquence du champ. Une rotation stable n'est maintenue que tant que le champ reste proche du régime correspondant à une rotation quasi-uniforme, c'est-à-dire lorsque les paramètres du champ (amplitudes et déphasage) ne s'éloignent pas trop de ceux d'un champ circulaire.

Lorsque la fréquence du champ magnétique appliqué est élevée, les fluctuations des couples sont rapides : la transition entre les valeurs extrêmes du champ se fait rapidement, et la chaîne met moins de temps à décélérer et à accélérer. À l'inverse, pour une fréquence plus basse, la durée de chaque demi-cycle devient suffisamment longue pour que le couple visqueux domine lors des phases de champ faible. Cela explique la diminution de l'angle critique avec l'augmentation de la fréquence du champ.

Cependant, les expériences ont montré que l'intensité du champ elliptique correspondant à l'axe mineur, qui devrait normalement entraîner une domination visqueuse et bloquer la rotation, peut néanmoins induire une rotation de la chaîne sous un champ circulaire, ce qui rend la dynamique encore plus complexe. Il ne s'agit pas seulement d'une question d'amplitude minimale de l'axe mineur, mais d'un phénomène plus large, dépendant également de la nature cyclique et modulée de la dynamique du champ elliptique, qui n'est pas encore complètement élucidée.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes expérimentales ainsi que les protocoles de synthèse des chaînes magnétiques permanentes. Nous avons ensuite étudié la dynamique de ces chaînes en fonction de leurs propriétés intrinsèques et de l'influence du champ magnétique

extérieur.

Concernant la synthèse des chaînes, nous avons mis en évidence les paramètres clés qui régissent leur formation, notamment la concentration en billes dans la solution, le temps entre les différentes étapes du protocole, ainsi que l'intensité du champ magnétique appliqué. Ces paramètres déterminent le taux d'agrégation, la longueur moyenne des chaînes formées ainsi que leur rigidité structurelle.

Dans l'étude de la dynamique des chaînes, nous avons étudié leur vitesse angulaire en fonction de leur longueur, de l'intensité du champ magnétique circulaire et de sa fréquence. Nos résultats montrent que la vitesse angulaire des chaînes permanentes diminue avec l'augmentation de leur longueur. En revanche, elle croît quadratiquement avec l'intensité du champ magnétique et proportionnellement à sa fréquence. Nous avons développé un modèle basé sur le temps de relaxation magnétique des nanoparticules incorporées dans les billes afin d'expliquer le mécanisme de rotation des chaînes paramagnétiques à haute fréquence. Ce modèle reproduit fidèlement nos résultats expérimentaux et permet même d'estimer ce temps de relaxation. Par ailleurs, nous avons étudié le comportement des chaînes sous un champ magnétique elliptique. Nous avons montré que ces dernières continuent de tourner jusqu'à un seuil critique d'ellipticité, défini par le déphasage entre les deux paires de bobines de Helmholtz. Cet angle critique dépend de la longueur des chaînes : plus une chaîne est longue, plus cet angle est élevé. En revanche, lorsque la fréquence du champ magnétique augmente, l'angle critique diminue. Enfin, une ellipticité accrue du champ conduit à une dynamique plus irrégulière et saccadée.

La compréhension de la dynamique des chaînes permanentes soulève la question de leur influence sur le comportement des agrégats mixtes, constitués de billes et de chaînes permanentes, dont nous abordons l'étude au chapitre suivant.

Chapitre 4

Dynamique des agrégats de particules auto-assemblées

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la dynamique d'agrégats mixtes composés de chaînes permanentes et de billes soumis à un champ magnétique tournant circulaire. L'étude commence par l'analyse d'agrégats homogènes composés uniquement de billes, afin d'établir un cadre de référence pour la suite de nos études. L'essentiel de notre travail se porte sur les agrégats mixtes, constitués à la fois de billes et de chaînes permanentes. Nous étudions notamment la manière dont la proportion relative des constituants influence la vitesse angulaire des agrégats. Celle-ci est analysée en fonction de l'aire de l'agrégat ainsi que de l'intensité du champ magnétique appliqué. L'étude met en évidence que la proportion relative de billes et de chaînes dans les agrégats mixtes influence directement leur vitesse angulaire, traduisant un couplage entre composition interne et réponse au champ magnétique.

Dans le but d'identifier avec précision les constituants de chaque agrégat, c'est-à-dire de quantifier le nombre de billes isolées ainsi que celui des chaînes selon leur longueur, nous avons initié un projet de suivi des particules couvrant l'ensemble du processus d'agrégation. Nous présentons à la fin de ce chapitre quelques résultats préliminaires issus de ce suivi dynamique.

4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour l'étude de la dynamique des agrégats est le même que celui d'étude de la dynamique des chaînes. Pour rappel, il s'agit d'un système constitué de deux paires de bobines d'Helmholtz orthogonales, permettant de générer un champ magnétique tournant circulaire dans le plan horizontal, voir (section 3.2.2).

4.2 Formation des agrégats

La formation de clusters mixtes, composés de particules et de chaînes, repose sur l'interaction entre composants induite par l'application d'un champ magnétique rotatif à haute fréquence. Dans ce contexte, les particules superparamagnétiques ainsi que les chaînes acquièrent un moment dipolaire induit, moyenné pour chaque particule. Les interactions dipôle-dipôle qui en résultent deviennent attractives dans le plan de rotation du champ, favorisant le rapprochement entre les composants [11]. L'ensemble de ces interactions conduit à l'auto-assemblage de structures durables sous forme de clusters bidimensionnels, figure 4.1. Ces clusters mixtes sont maintenus par les forces attractives isotropes induites par le champ.

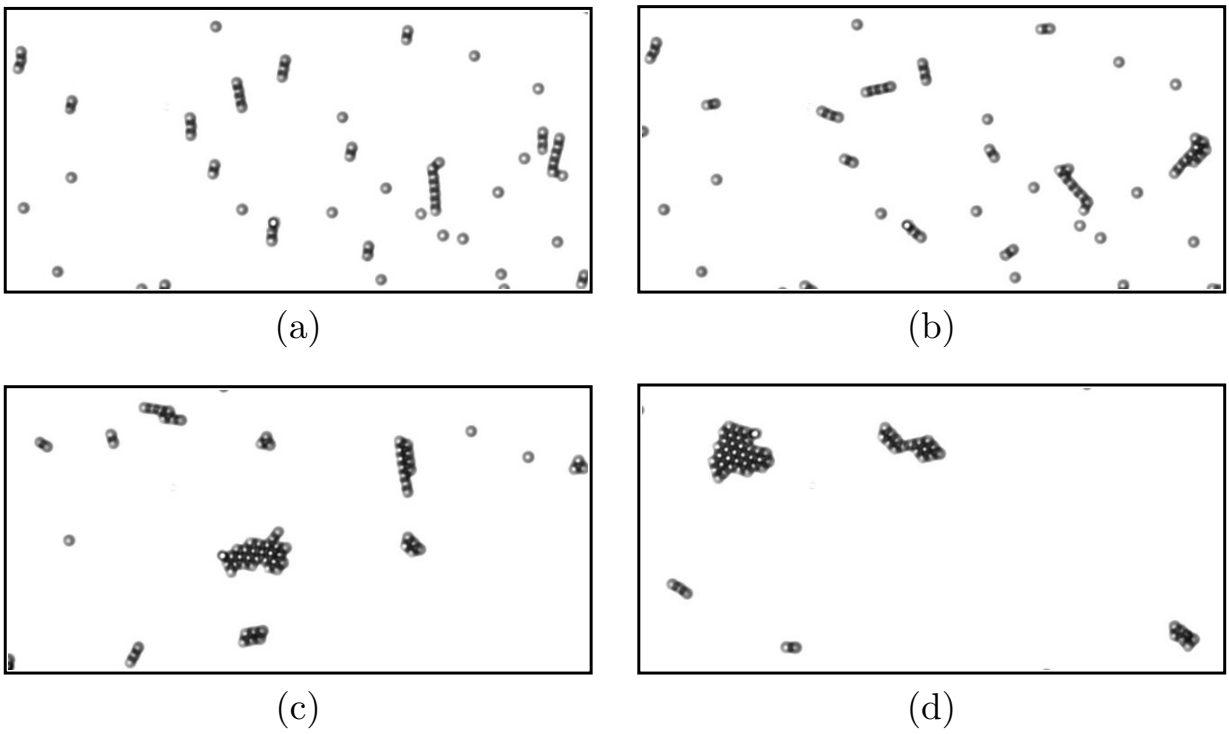


FIGURE 4.1 – Illustration de la formation des clusters. (a) A l'instant (t=0), lors de l'application du champ magnétique. (b) Après 4 secondes. (c) Après 3 minutes. (d) Après 5 minutes.

4.3 Protocole expérimental pour l'étude de la dynamique des agrégats

Dans cette section, nous présentons le protocole expérimental utilisé pour étudier la dynamique de rotation des agrégats mixtes, constitués de chaînes permanentes et de billes. Avant de détailler le protocole spécifique aux agrégats mixtes, nous rappelons brièvement celui employé pour la formation des agrégats composés uniquement de billes, tel qu'établi dans le cadre des travaux de thèse de M. Elismaili [40, 63].

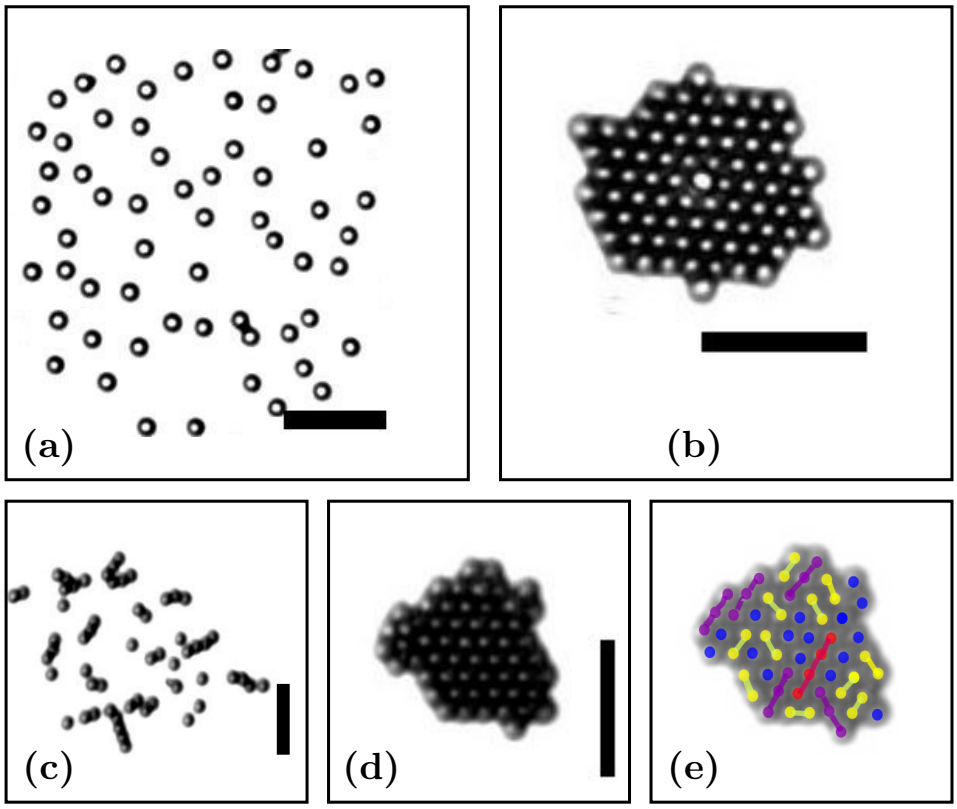


FIGURE 4.2 – (a) Vue expérimentale des particules superparamagnétiques (Dynabeads M-270 amine) avant l'application d'un champ magnétique. (b) Vue expérimentale d'un agrégat de particules superparamagnétiques sous un champ magnétique tournant. (c) Vue expérimentale d'un échantillon mixte de billes superparamagnétiques et de chaînes permanentes avant l'application d'un champ magnétique. (d) Image expérimentale d'un agrégat mixte composé de chaînes permanentes et de billes sous un champ magnétique tournant. (e) La même image avec les chaînes permanentes et billes colorisées pour mettre en évidence la composition de l'agrégat. Dans toutes les images expérimentales, les particules et les chaînes permanentes sont déposées au fond de la cellule, immergées dans une solution de SDS. La longueur de toutes les barres d'échelle est de 20 µm.

Pour préparer la monocouche de billes individuelles, nous déposons d'abord 400 µL d'une solution de SDS à une concentration de 2,1 g/L dans une cellule en quartz. En parallèle, la suspension de billes isolées, appelée « solution mère », est constituée de billes Dynabeads M-270 amine (de diamètre moyen $a = 2.8\,\mu m$ et de susceptibilité magnétique adimensionnelle $\chi = 0.756$ [65]), initialement sous forme de poudre et dissoutes dans une solution de SDS, avec une concentration massique d'environ $2.5 \times 10^{-8}\,g/\mu L$. La solution est ensuite soumise à un traitement par ultrasons pendant 15 minutes afin de disperser complètement les billes et d'éliminer toute agrégation résiduelle. Ensuite, 100 µL de cette solution sont prélevés et transférés dans un tube en verre, auquel 300 µL de solution de SDS à 2,1 g/L sont ajoutés. Le mélange est ensuite agité mécaniquement à l'aide d'un agitateur (Heidolph, Top-mix 94323) pendant 1 à 2 minutes afin de redisperser les billes. Ce mélange est ensuite introduit dans la cellule en quartz. La cellule, contenant la dispersion bidimensionnelle de billes superparamagnétiques est placée au centre du dispositif expérimental, et on laisse les particules sédimenter pendant 10 minutes. On obtient alors une monocouche de billes au fond de la cellule (figure 4.2(a)). Un champ magnétique répulsif d'intensité 1 mT est ensuite appliqué pendant 1 à 2 minutes afin de disperser les particules et d'obtenir une concentration surfacique homogène d'environ 1.4×10^{-2} billes/μm^2, soit environ une bille pour 70 μm^2. Enfin, l'application d'un champ magnétique tournant dans le plan induit des interactions dipolaires attractives entre les billes, conduisant à leur agrégation en structures compactes (voir figure 4.2(b)).

Quant à la formation des agrégats mixtes constitués à la fois de chaînes permanentes et de billes isolées, nous suivons un protocole analogue à celui utilisé pour la préparation des chaînes. Une dispersion initiale est réalisée en mélangeant une proportion définie de chaînes et de billes. Plus précisément, 400 µL d'une solution de SDS à 2,1 g/L est introduite dans une cellule en quartz. À cette solution, nous ajoutons un volume V de la suspension contenant les chaînes permanentes préalablement synthétisées, de manière à atteindre les proportions souhaitées entre billes et chaînes. Si nécessaire, un volume supplémentaire de suspension de chaînes ou de billes peut être ajouté afin d'ajuster la densité finale des constituants. L'échantillon ainsi préparé est ensuite laissé au repos pendant 10 minutes, afin de permettre le dépôt des particules au fond de la cellule. Nous obtenons alors un réseau bidimensionnel mixte, constitué de chaînes permanentes et de billes individuelles, dans lequel la fraction de billes isolées peut être ajustée de 100 % à 20 % (voir figure 4.2(c)). La cellule est ensuite placée au centre du dispositif générant le champ magnétique tournant. Un champ magnétique statique de faible intensité est appliqué perpendiculairement au plan, afin de favoriser une distribution

homogène des particules au fond de la cellule et de s'assurer que toutes les chaînes observées sont bien de nature permanente.

Nous entamons le processus d'acquisition d'images tout en appliquant immédiatement le champ magnétique tournant. Sous l'influence de ce champ, les particules subissent des forces d'attraction inter-particules, déclenchant le processus de formation des agrégats. Au fur et à mesure du temps, les agrégats grandissent, voir la figure 4.1. Par conséquent, nous réalisons l'acquisition d'images sur une période de 10 minutes. Pendant cette période, la caméra collecte des données couvrant une large gamme d'agrégats, d'aire allant de 40 à 1000 μm^2. La figure 4.2(d) montre l'agrégat formé par les éléments de la figure 4.2(c). La figure 4.2(e) illustre la composition de l'agrégat montré dans la Fig. 4.2(d) en distinguant les objets constitutifs par des couleurs différentes ; la position exacte des objets dans l'agrégat est inconnue.

4.4 Analyse des données expérimentales

L'analyse de la dynamique des agrégats s'effectue en deux étapes : les images sont d'abord prétraitées et segmentées avec ImageJ (Fiji) afin d'isoler des agrégats distincts, puis leur suivi temporel ainsi que le calcul de leur vitesse de rotation sont réalisés à l'aide de MATLAB. Les macros utilisées dans Fiji ainsi que le code MATLAB ont été développés par M. Elismaili dans le cadre de sa thèse [76].

I-ImageJ

Chaque série expérimentale comprend 3000 images acquises sur une durée de 10 minutes, correspondant à une fréquence d'acquisition de 5 images par seconde ($\Delta t = 0,2s$). Ce pas de temps permet un suivi temporel suffisamment résolu de la dynamique des agrégats. Le traitement de ces images est automatisé à l'aide d'une macro développée sous Fiji (ImageJ), garantissant une analyse homogène et reproductible.

Les images sont d'abord converties en niveaux de gris (8 bits), inversées pour accentuer le contraste entre les agrégats et le fond, puis corrigées par soustraction de l'arrière-plan à l'aide d'un filtre de type rolling ball [77]. La détection des structures d'intérêt repose ensuite sur la méthode RATS (Robust Automatic Threshold Selection) [78], un algorithme de seuillage automatique qui prend en compte le bruit de fond et les variations d'intensité, permettant d'isoler efficacement les régions correspondant aux agrégats. Un filtrage morphologique a été

appliqué afin de ne conserver que les formes pertinentes, en utilisant une circularité $Cir \geq 1,5$ pour privilégier les objets compacts, un rapport d'aspect AR ≤ 5 pour exclure les formes assez allongées, et une solidité $\geq 0,85$ pour éliminer les structures perforées ou très irrégulières. Ces seuils, définis à partir des observations expérimentales, assurent la conservation des agrégats représentatifs.

Pour chaque agrégat identifié, différentes caractéristiques sont extraites, incluant l'aire, la position (X, Y), des paramètres de forme (rapport d'aspect, circularité), ainsi que l'orientation, déterminée par ajustement d'une ellipse. L'ensemble des mesures est enregistré dans un fichier, chaque entrée étant associée au numéro de l'image correspondante, afin de permettre une analyse dynamique dans le temps.

II-Matlab

Un code de suivi écrit en Matlab, devéloppé par M. Elismaili et al. est utilisé pour déterminer les vitesses angulaires instantanées, qui sont dérivées des variations d'orientation des objets (agrégats) entre les images successives, avec un intervalle de temps de 0,2 s entre deux images consécutives, comme détaillé dans la section 3.3. Les agrégats présentant une forte anisotropie, définie par un rapport d'aspect supérieur à 5, sont exclus de l'étude car leur forme influence différemment leur dynamique et n'est pas représentative des hypothèses du modèle théorique. En revanche, les agrégats à anisotropie modérée (AR ≤ 5) sont conservés afin de refléter la diversité des configurations réelles tout en restant compatibles avec les tendances générales prévues par le modèle (équation 4.12) [40]. Afin d'assurer des mesures statistiques robustes, nous sélectionnons les agrégats ayant effectué au moins une rotation complète et ayant maintenu la même taille pendant l'observation, avec une tolérance de 5%.

Composition des agrégats de particules mixtes

Afin de caractériser la composition d'un échantillon, nous déterminons d'abord le rapport entre les billes isolées et celles à l'intérieur des chaînes permanentes avant l'application du champ magnétique, ainsi que la longueur moyenne des chaînes. La longueur moyenne des chaînes permanentes est donnée par :

$$L = \frac{\sum_{i=2} N_i \cdot i}{\sum_{i=2} N_i}, \tag{4.1}$$

où N_i est le nombre de chaînes de longueur i et i est le nombre de particules formant la chaîne.

Le rapport du nombre de billes isolées (non liées) au nombre total de billes est défini par :

$$x = \frac{N_1}{\sum_{i=1} N_i \cdot i}, \tag{4.2}$$

où N_1 est le nombre de billes isolées.

4.5 Modèle théorique de la rotation des clusters paramagnétiques homogènes

Le modèle de la dynamique de rotation des agrégats homogènes a été établi dans les travaux antérieurs de notre groupe, notamment dans le cadre de la thèse de Mohammed Elismaili et a été utilisé dans les travaux publiés [40, 63]. Nous résumons brièvement ici les principaux éléments physiques à la base de ce modèle théorique que nous utilisons dans le présent travail sur les agrégats mixtes.

Il a été observé que, sous l'effet d'un champ magnétique externe en rotation rapide, un agrégat homogène de billes paramagnétiques tourne avec une vitesse angulaire significativement inférieure à celle du champ appliqué [40]. Ce comportement est interprété à l'aide d'un modèle théorique, dérivé d'un travail antérieur de Tierno et al. [41] et adapté au cas d'agrégats viscoélastiques plus grands. Dans ce cadre, la rotation de l'agrégat résulte d'une déformation dynamique induite par un déséquilibre des forces magnétiques à ses bords. Plus précisément, les interactions dipolaires magnétiques engendrent une tension de ligne au niveau du contour de l'agrégat, comportant deux composantes principales :

$$\lambda_{\text{dip}} = \lambda_{\text{is}} + \lambda_{\text{anis}} \cos(2\Phi). \tag{4.3}$$

Avec, λ_{is}, la composante isotrope qui assure la cohésion d'agrégats, λ_{anis} la composante anisotrope qui induit la déformation d'agrégats, et Φ est l'angle entre le champ magnétique et le vecteur normal à la bordure de l'agrégat [41].

L'agrégat est modélisé comme un disque plat en rotation, soumis à un moment magnétique :

$$\tau_m = \frac{V_c B^2 \sin^2\theta \, \chi''_{\text{eff}}}{\mu_0}, \tag{4.4}$$

où V_c est le volume de l'agrégat, θ l'angle formé entre le champ magnétique (en 3D) et

l'axe normal au plan, B l'intensité du champ magnétique, μ_0 la perméabilité du vide, et $\chi''_{\text{eff}} = 3\pi u''_r/8R_c^2$ [41] la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique effective.

ainsi qu'à un moment visqueux :

$$\tau_{\text{visc}} = f\eta_w R_c^3 \omega, \quad \text{où} \quad f = \frac{A\pi R_c \omega^{1/2}}{2\nu_w^{1/2}}, \tag{4.5}$$

avec, η_w et ν_w sont respectivement la viscosité dynamique et la viscosité cinématique de l'eau, R_c rayon de l'agrégat, A est une constante numérique dépendant de la rugosité du disque [41].

L'équilibre entre les deux moment donne la déformation radiale imaginaire u''_r en fonction de la vitesse angulaire ω :

$$u''_r = \frac{8\mu_0 f \eta_w R_c^5 \omega}{3\pi a V_c B^2 \sin^2\theta} \tag{4.6}$$

L'agrégat est modélisé comme un solide viscoélastique bidimensionnel, dont la déformation est décrite par l'équation d'élasticité. Le comportement visco-élastique est représenté par le modèle de Kelvin-Voigt :

$$G_c = K - 2i(\Omega - \omega)\eta_c, \tag{4.7}$$

avec, K le module elastique à 2D et η_c la viscosité de l'agrégat.

En s'appuyant sur la méthode de la fonction de contrainte d'Airy [40,41], l'équation d'élasticité est résolue en imposant comme condition aux limites l'équivalence entre la contrainte élastique normale au bord de l'agrégat et le gradient de la tension linéique dipolaire. Cette approche permet d'obtenir l'expression analytique suivante pour la composante radiale de la déformation

$$u''_r = \frac{4\lambda_{\text{anis}}(\Omega - \omega)\eta_c R_c^2}{3\left[(\lambda_{\text{is}} + KR_c)^2 + 4(\Omega - \omega)^2\eta_c^2 R_c^2\right]} \tag{4.8}$$

Sous les hypothèses $\Omega \gg \omega$, $\lambda_{\text{is}} \ll KR_c$, et $\eta_c\Omega \ll K$, cette relation se simplifie en :

$$u_r'' \approx \frac{4\lambda_{\text{anis}}\Omega\eta_c}{3K^2} \tag{4.9}$$

Il en résulte l'expression suivante :

$$\omega^{3/2} = \frac{4\pi^2}{18A\mu_0^2}\frac{\sqrt{\nu_w}}{\eta_w}\eta_c \sin^4\theta \ln\left(\frac{25^{1/2}}{3^{1/4}e^{7/3}}\frac{R_c}{a}\right) a^4\chi^2\frac{\Omega B^4}{K^2R_c^4} \tag{4.10}$$

Il est ensuite postulé que la contribution dominante au module élastique provient des interactions stériques de courte portée entre les colloïdes, ce qui conduit à l'expression suivante pour le module élastique K :

$$K = \frac{Ca}{\ln(R_c/a)}, \quad \text{avec} \quad C = \frac{2\pi\Gamma k_B T}{2\delta} \tag{4.11}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, Γ la densité de molécules adsorbées à la surface des particules, et δ la distance entre deux particules.

Ainsi, l'équation finale de la vitesse angulaire d'agrégat :

Modèle de la dynamique des agrégats homogènes

$$\omega = \gamma \ln^{2/3}\left(\frac{2^{5/2}}{3^{1/4}e^{7/3}}\frac{R_c}{a}\right)\ln^{4/3}\left(\frac{R_c}{a}\right)(a\chi)^{4/3}\frac{\Omega^{2/3}B^{8/3}}{R_c^{8/3}} \tag{4.12}$$

avec

$$\gamma \equiv \left[\frac{4\pi^2}{18A\mu_0^2}\cdot\frac{\sqrt{\nu_w}}{\eta_w}\cdot\frac{\eta_c}{C^2}\right]^{2/3}.$$

Ici, R_c est le rayon de l'agrégat, a celui des particules, χ leur susceptibilité magnétique, B l'intensité et Ω la fréquence du champ magnétique externe. η_w et ν_w désignent respectivement la viscosité dynamique et la viscosité cinématique de l'eau, η_c la viscosité de l'agrégat bidimensionnelle , μ_0 la perméabilité du vide, C une constante liée à l'élasticité stérique de l'agrégat, et $A \approx 0{,}6159$ un coefficient associé à la traînée hydrodynamique. Le modèle prévoit que la vitesse angulaire ω décroît avec la taille de l'agrégat selon $\omega \propto R_c^{-8/3}$, croît avec les propriétés des particules via $\omega \propto (a\chi)^{4/3}$, et avec les paramètres du champ magnétique selon $\omega \propto \Omega^{2/3}B^{8/3}$.

4.6 Dynamique des agrégats homogènes

Avant d'étudier la dynamique des agrégats mixtes, nous commençons par analyser ceux constitués exclusivement de billes, afin d'établir une référence de base. Ces résultats ont déjà été largement étudiés par notre équipe, notamment dans le cadre de la thèse de Mohammed Elismaili [40].

Dans ce contexte, nous analysons la dépendance de la vitesse angulaire des agrégats de billes par rapport à leur aire, sous l'effet d'un champ magnétique d'intensité $B = 1\,\mathrm{mT}$ et à une fréquence de rotation $\Omega = 660\,\mathrm{Hz}$. Les vitesses angulaires expérimentales sont également normalisées par le préfacteur du modèle théorique (équation 4.12) afin de mettre en évidence les lois de puissance prédites.

Les résultats expérimentaux, présentés en figure 4.3, montrent une diminution de la vitesse angulaire normalisée, $\tilde{\omega} = \omega \ln^{-2/3}\left(\frac{2^{5/2}}{3^{1/4}e^{7/3}}\frac{R_c}{a}\right)\ln^{-4/3}\left(\frac{R_c}{a}\right)$ avec l'augmentation de la taille des agrégats. La courbe en pointillés noirs représente l'ajustement théorique du modèle (Eq 4.12, $\omega \propto R_c^{-8/3}$), qui est en très bon accord avec les données expérimentales, en particulier pour les grands agrégats. Ce cas, représentant un agrégat composé uniquement de billes, servira de référence pour l'analyse des agrégats mixtes dans les sections suivantes.

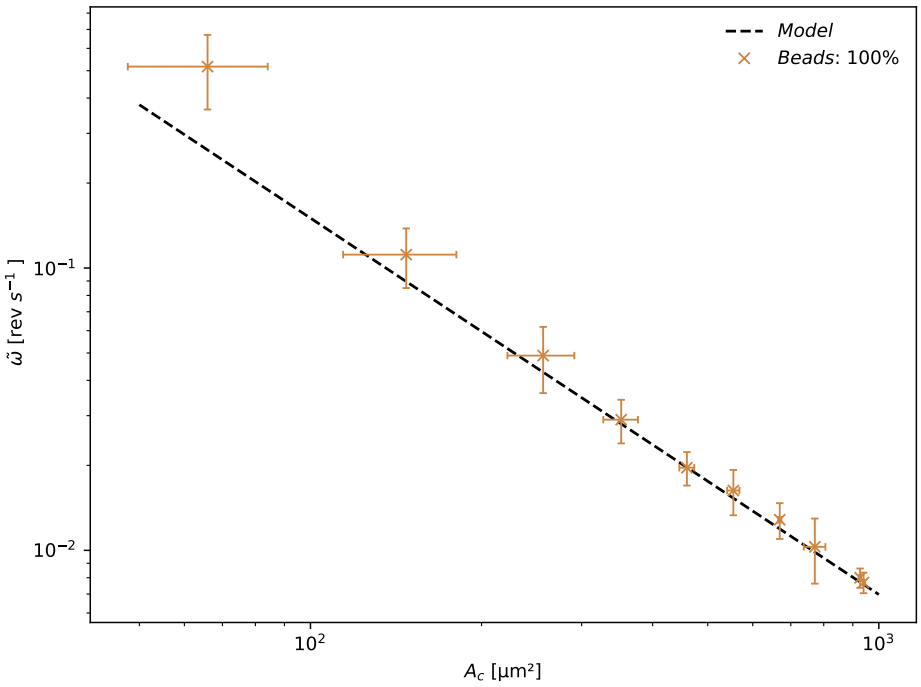


FIGURE 4.3 – La vitesse angulaire de l'agrégat normalisée $\tilde{\omega}$ en fonction de l'aire de l'agrégat A_c (avec $B = 1\,\mathrm{mT}$, $\Omega = 660\,\mathrm{Hz}$). La ligne noire pointillée représente l'ajustement des résultats en utilisant le modèle théorique (équation 4.12). Avec $\tilde{\omega} = \omega \ln^{-2/3}\left(\frac{2^{5/2}}{3^{1/4}e^{7/3}}\frac{R_c}{a}\right)\ln^{-4/3}\left(\frac{R_c}{a}\right)$. Les barres d'erreur représentent les écarts types moyens pour chaque intervalle de données.

4.7 Dynamique des agrégats mixtes

Nous étudions la rotation d'agrégats mixtes composés de billes et de chaînes paramagnétiques. L'agrégation induite par le champ magnétique externe est parfaitement réversible, ne reposant sur aucune liaison chimique permanente entre les constituants. Cette réversibilité est confirmée par la dissociation complète des agrégats lors de l'extinction du champ.

L'évolution de la vitesse angulaire est analysée en fonction de l'aire A_c des agrégats, d'abord pour différentes compositions en billes et chaînes, puis en faisant varier l'intensité du champ magnétique appliqué.

4.7.1 Dépendance à la composition des agrégats

Dans cette section, nous étudions l'influence de la composition sur la dynamique d'agrégats mixtes, constitués de billes et de chaînes permanentes.

La figure 4.4(a) présente l'évolution de la vitesse angulaire normalisée $\tilde{\omega}$ en fonction de la taille d'agrégat $A_c = \pi R_c^2$, pour différentes compositions. Chaque composition est caractérisée par la fraction de billes non liées x (équation 4.2) et la longueur moyenne pondérée des particules dans l'agrégat L (équation 4.1). Cinq compositions mixtes ont été comparées à un agrégat homogène composé uniquement de billes ($x = 100\%$). Pour des fractions de billes comprises entre $x = 20\%$ et 41%, correspondant à des longueurs moyennes $L = 2{,}9$ à $L = 5{,}2$, la vitesse angulaire normalisée $\tilde{\omega}$ est notablement réduite par rapport au cas homogène. En revanche, pour $x = 55\%$ ($L = 2{,}4$), la dynamique reste comparable à celle observée pour les agrégats de billes.

Le modèle théorique prédit une loi de puissance $\omega \propto A_c^{-4/3}$, indiquée par la ligne pointillée de la figure 4.4(a). L'équation 4.12 est ajustée pour chaque composition en ne laissant que le rapport η_c/C^2 comme paramètre libre. Ce rapport diminue avec l'augmentation de la longueur moyenne L, passant de $5{,}2 \times 10^{-14}$ N s m^{-1} pour $x = 100\%$ à $0{,}7 \times 10^{-14}$ N s m^{-1} pour $L = 5{,}2$. Cette diminution de η_c/C^2 suggère une augmentation de C, paramètre lié à l'élasticité stérique des agrégats. Les chaînes permanentes, plus rigides, résistent davantage à la déformation sous champ magnétique, ce qui limite la rotation. Les agrégats composés de billes non liées, plus souples, se déforment plus facilement, permettant une rotation plus rapide.

Afin de visualiser cette tendance, la figure 4.4(b) montre le rapport $\omega/\omega_{\text{ref}}$, où ω_{ref} est la vitesse interpolée pour un agrégat homogène de même taille. On observe un ralentissement net pour $L \geq 2{,}9$, la vitesse angulaire pouvant chuter jusqu'à 70 % de la valeur de référence.

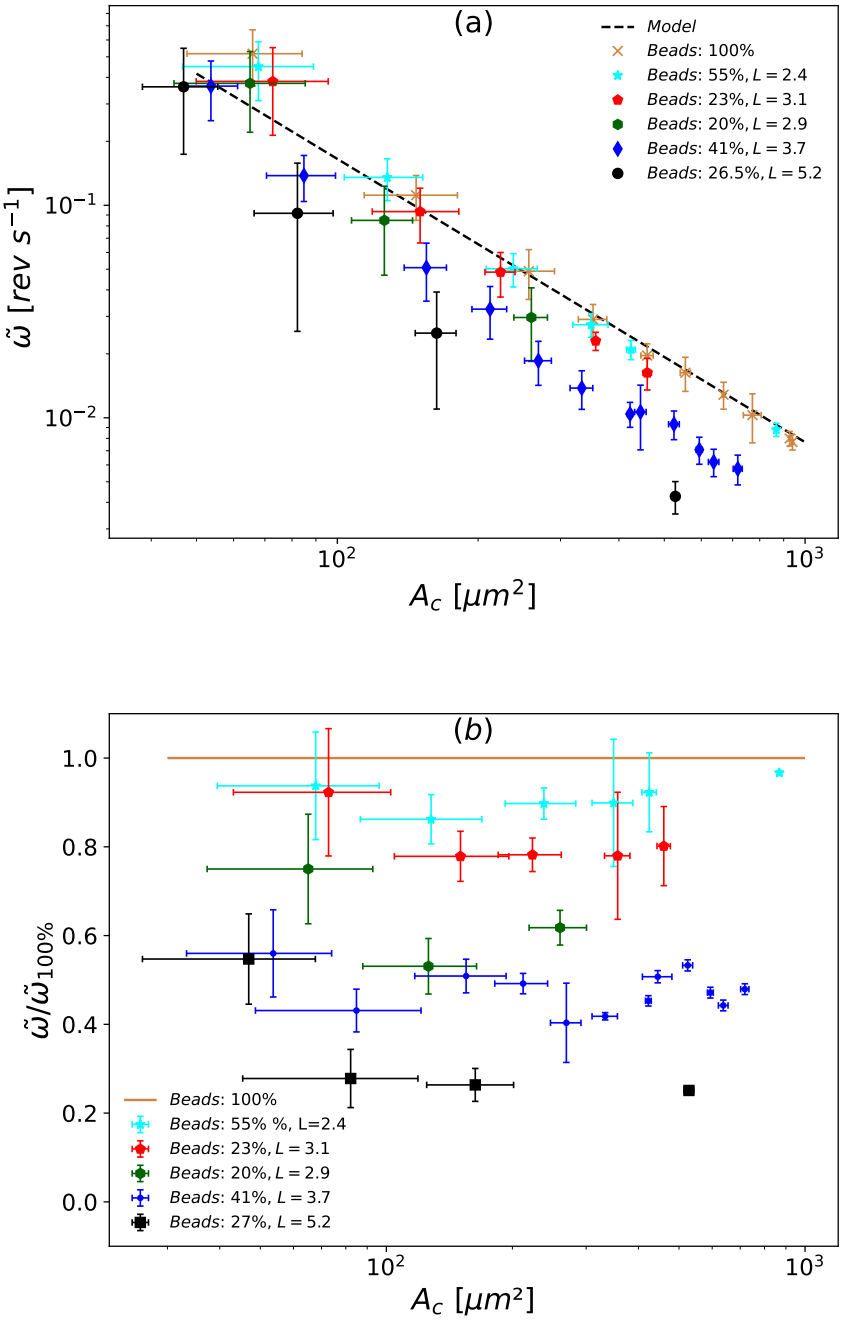


FIGURE 4.4 – (a) Vitesse angulaire des agrégats normalisée, $\tilde{\omega}$, en fonction de leur aire A_c, mesurée sous un champ magnétique de $B = 1$ mT et une fréquence de rotation de $\Omega = 660$ Hz. La ligne noire pointillée correspond à l'ajustement des données pour $x = 100\%$ selon l'Équation (11). (b) Vitesse angulaire des agrégats, normalisée par la valeur de référence à $x = 100\%$, en fonction de leur aire A_c, dans les mêmes conditions expérimentales. Les barres d'erreur représentent les écarts types moyens pour chaque intervalle de données.

L'effet sur la dynamique dépend à la fois de la composition et de la longueur moyenne des agrégats. Pour deux compositions proches mais des longueurs moyennes différentes ($L = 5,2$, $26,5\%$ et $L = 3,1$, 23%), l'effet est plus notable. En revanche, pour deux longueurs moyennes proches mais des compositions différentes ($L = 2,4$, 55% et $L = 2,9$, 20%), l'effet sur la dynamique est moins marqué. De plus, l'effet de la composition devient significatif au-delà d'un certain seuil, que l'on peut observer sur la figure 4.4 à partir de 55%. Nous constatons également que des compositions très proches peuvent conduire à des résultats légèrement différents, comme pour $L = 2,9$ et $L = 3,1$, correspondant respectivement à 20% et 23% de billes. Ces écarts peuvent s'expliquer principalement par le fait que nous considérons la composition moyenne des agrégats, qui ne reflète pas la composition exacte de chaque agrégat individuel, et peuvent également être influencés par la présence de chaînes plus longues. Ces observations soulignent l'importance de développer des méthodes permettant une caractérisation précise de chaque agrégat.

4.7.2 Dépendance à l'intensité du champ magnétique et la composition

Après avoir étudié l'influence de la composition de l'agrégat sur sa dynamique, et constaté que le modèle théorique des agrégats homogènes décrit également le comportement des agrégats mixtes, nous allons vérifier la dépendance à l'intensité du champ magnétique prédite par le modèle, équation 4.12.

La figure 4.5(a) présente la vitesse angulaire normalisée, $\tilde{\omega}$, pour des échantillons mixtes dont la longueur moyenne des chaînes est d'environ $L = 2{,}5$, en fonction de la taille de l'agrégat A_c. Les mesures ont été réalisées sous trois intensités de champ magnétique différentes : $B = 0{,}5$, 1 et $1{,}5\,\mathrm{mT}$. Les agrégats correspondants contiennent respectivement $x = 26{,}7\%$, 56% et 34% de billes non liées. La ligne pointillée correspond à l'ajustement des données pour le cas $B = 1\,\mathrm{mT}$, selon la prédiction théorique donnée par l'équation 4.12.

La figure 4.5(b) montre les mêmes données, normalisées cette fois selon la relation $\tilde{\omega}/B^{8/3}$. L'ajustement théorique, représenté par la ligne pointillée, est obtenu avec un paramètre d'ajustement $\eta_c/C^2 = 3{,}64 \times 10^{-14}\,\mathrm{N{\cdot}s{\cdot}m^{-1}Pa^{-2}}$. La superposition de tous les points expérimentaux sur une même courbe maîtresse démontre que le modèle théorique, initialement développé pour des agrégats homogènes de particules isotropes, est aussi valable pour les agrégats mixtes contenant des particules anisotropes. Les barres d'erreur représentent l'écart-type des vitesses mesurées pour chaque intervalle, chacun contenant au minimum cinq agrégats.

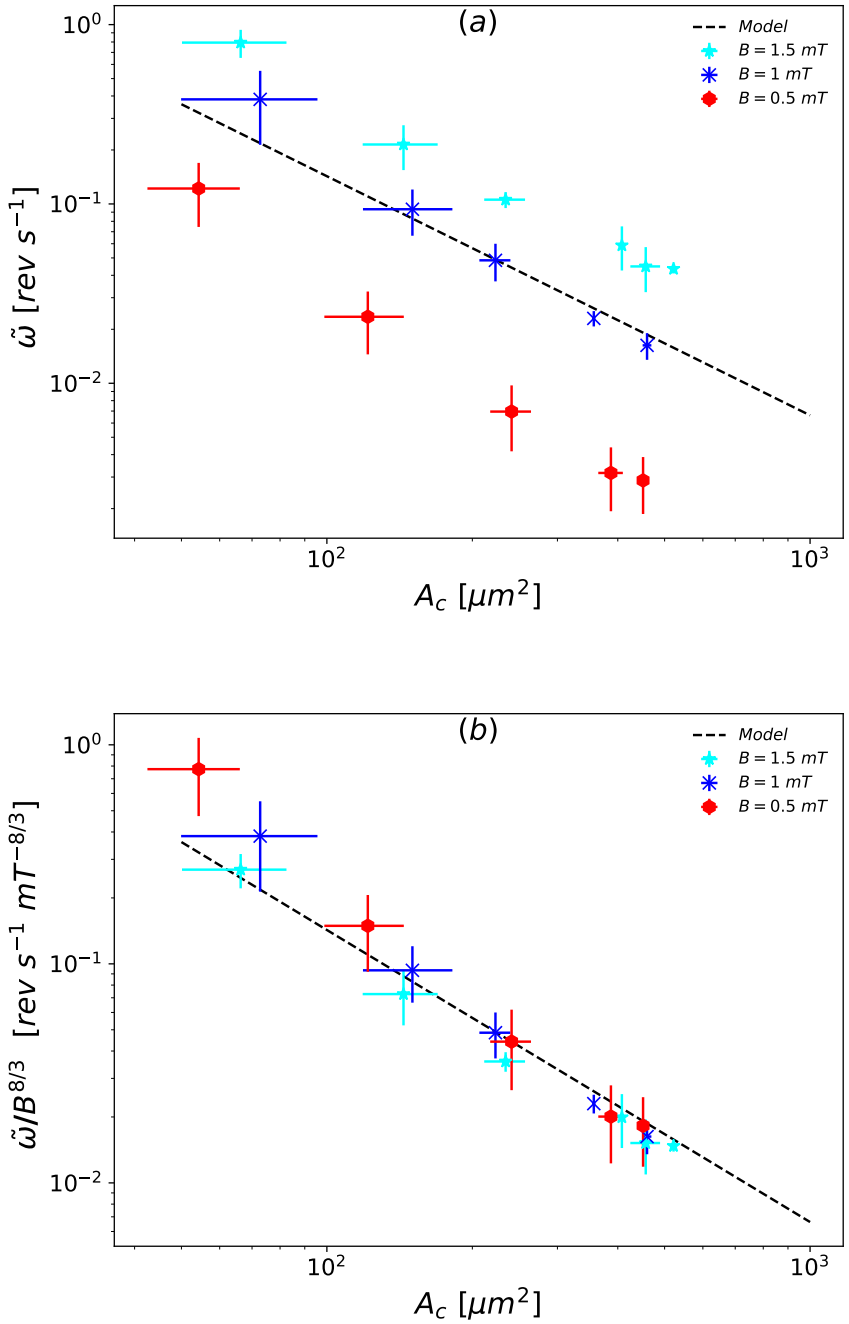


FIGURE 4.5 – (a) Vitesse angulaire d'agrégat $\tilde{\omega}$ en fonction de leur aire A_c ($\Omega = 660$ Hz) pour trois intensités de champ magnétique différentes ($B = 0.5$, 1 et 1.5 mT). La ligne noire pointillée est l'ajustement utilisant l'Équation (11), pour le cas $B = 1$ mT. (b) Vitesse angulaire d'agrégat normalisée $\tilde{\omega}/B^{8/3}$ en fonction de l'aire A_c pour trois intensités de champ magnétique différentes ($B = 0.5$, 1 et 1.5 mT). La ligne noire pointillée est l'ajustement utilisant l'Équation (11). Les barres d'erreur représentent les écarts types moyens pour chaque intervalle de données.

4.8 Approche de segmentation et de suivi des billes dans les agrégations

Dans cette section, nous présentons une initiative que nous avons lancée et qui pourrait être poursuivie dans le cadre de l'étude de la dynamique des agrégats mixtes. Cette approche consiste à suivre chaque bille individuelle tout au long de l'étude. Que la bille fasse partie d'une chaîne ou isolée, elle est traquée et identifiée avant l'agrégation, puis suivie tout au long du processus d'agrégation. Cette méthode est particulièrement utile, car elle permet de déterminer la composition exacte de chaque agrégat, ainsi que la localisation de chaque élément à l'intérieur de l'agrégat.

Pour ce faire, nous avons identifié deux étapes clés : la première consiste à segmenter l'image afin de rendre chaque bille distincte, qu'elle fasse partie d'une chaîne ou d'un agrégat, ce qui n'est pas possible avec les méthodes classiques de seuillage utilisées jusqu'ici. La seconde étape consiste à retrouver chaque bille à travers les différentes images successives et à relier ses positions pour obtenir son trajet complet.

Identification des billes par segmentation d'image

Dans le cadre de cette analyse, la segmentation et l'identification des particules présentes dans les images ont été réalisées à l'aide du plugin `Train Weka Segmentation` du logiciel de traitement d'images `Fiji`. Ce plugin repose sur une méthodologie d'apprentissage supervisé, permettant la classification des pixels en différentes catégories, et ainsi l'isolement des particules par rapport à l'arrière-plan. Il combine divers algorithmes d'apprentissage automatique avec un ensemble de descripteurs d'image, ce qui permet d'obtenir une segmentation précise à l'échelle du pixel.

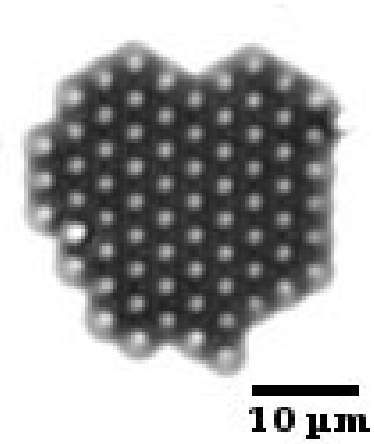
Méthode de Segmentation

Nous avons tout d'abord procédé à une annotation manuelle des régions d'intérêt (ROI) sur une série d'images, en distinguant les particules de l'arrière-plan. Ces annotations ont ensuite été utilisées pour entraîner un modèle d'apprentissage supervisé, en fournissant des exemples étiquetés pour l'extraction des caractéristiques visuelles des particules, telles que leur intensité et leur contour. Ce processus d'entraînement a permis d'optimiser le modèle afin qu'il puisse classifier de manière précise les pixels en fonction des descripteurs visuels définis. Une fois l'entraînement terminé, le modèle a été sauvegardé, permettant ainsi son

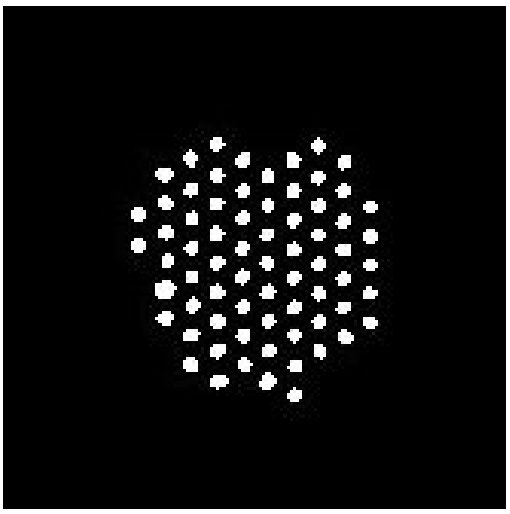
utilisation ultérieure sur de nouvelles images, sans nécessiter d'annotations manuelles supplémentaires.

Application du modèle entraîné et Résultats

Une fois le modèle entraîné, il peut être appliqué à toute image issue de nos expériences pour effectuer une segmentation automatique. Cette approche permet d'identifier avec précision les particules, y compris dans un agrégat. La figure 4.6(a) illustre une image expérimentale brute, tandis que la figure 4.6(b) présente le résultat de la segmentation, où les billes apparaissent clairement séparées, bien qu'elles soient intégrées à un agrégat.



(a) Image telle capturée par le caméra à l'aide du microscope.



(b) Images segmentée à l'aide de Train Weka Segmentaion.

FIGURE 4.6 – Illustration du processus d'identification des billes paramagnétiques, qu'elles soient isolées ou regroupées.

Identification des billes individuelles

À partir des images segmentées, un programme Python a été développé pour détecter automatiquement les coordonnées des billes individuelles, permettant ainsi de localiser précisément chaque particule, qu'elle soit isolée ou incluse dans un agrégat.

L'étape suivante consiste à associer les coordonnées de chaque bille à travers l'ensemble des images successives d'une même acquisition, afin de reconstituer leur trajectoire complète dans le temps. Cette reconstitution permet non seulement de suivre individuellement chaque

particule, qu'elle soit isolée ou agrégée, mais également de déterminer avec précision la composition de chaque agrégat formé.

Avec nos conditions expérimentales actuelles, la reconstitution complète des trajectoires individuelles reste difficile à réaliser. Cette difficulté s'explique principalement par la vitesse élevée des agrégats, combinée à la petite taille (2.8 μm) des billes et à la cadence relativement faible de l'acquisition d'images (5 images par seconde). L'utilisation de systèmes à plus faible dynamique, ou de caméras à fréquence d'acquisition plus élevée, pourrait permettre de surmonter cette difficulté. Cette deuxième étape sera concrétisée à l'avenir, d'abord dans des conditions plus adaptées.

4.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dynamique de rotation d'agrégats mixtes constitués à la fois de billes et de chaînes paramagnétiques, et nous l'avons comparée à celle des agrégats formés exclusivement de billes. Cette étude visait à comprendre l'influence de la composition des agrégats sur leur comportement dynamique sous champ magnétique tournant à haute fréquence.

Dans un premier temps, des protocoles expérimentaux ont été établis afin de permettre la préparation et la caractérisation quantitative d'agrégats mixtes. Ces protocoles ont notamment permis d'obtenir des agrégats de composition contrôlée, quantifiée par la taille moyenne des chaînes L ainsi que la proportion de billes isolées x.

L'analyse de la vitesse angulaire des agrégats en fonction de l'aire, pour différentes compositions, a mis en évidence un effet notable de la présence de chaînes sur leur comportement dynamique. Il a été démontré que l'incorporation de chaînes permanentes dans les agrégats tend à ralentir significativement leur rotation. Ce ralentissement est attribué à une modification des propriétés mécaniques des agrégats à cause de la présence des chaînes, probablement liée à une augmentation de leur module élasticité effectif, caractérisée par le paramètre d'interaction stérique à courte portée C. De plus, nous avons étudié l'influence de l'intensité du champ magnétique sur la vitesse de rotation des agrégats. Il a été observé que la vitesse angulaire augmente avec l'intensité du champ, comme c'était le cas pour des agrégats homogènes.

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus ont été confrontés au modèle théorique ini-

tialement développé pour les agrégats homogènes de billes. Cette comparaison a révélé que, malgré l'introduction de chaînes permanentes, la loi de puissance liant la vitesse angulaire à la taille des agrégats reste valable (équation 4.12) [40].

Ces résultats mettent en évidence l'effet structurel des chaînes sur les propriétés dynamiques des agrégats et contribuent à une meilleure compréhension des interactions couplées, mécaniques, élastiques et magnétiques, dans les systèmes colloïdaux mixtes.

Nous avons également présenté des résultats préliminaires de segmentation d'images et de suivi de particules, afin de visualiser la composition des agrégats et leur évolution. L'étape de segmentation étant désormais bien maîtrisée, il reste à concrétiser celle du suivi, dans un premier temps dans des conditions de dynamique et d'acquisition moins exigeantes qu'actuellement.

Chapitre 5

Simulation des systèmes colloïdaux auto-organisés à interactions répulsives : principes et état de l'art

5.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de rappeler les principes fondamentaux de la dynamique moléculaire et de présenter un état de l'art des systèmes colloïdaux bidimensionnels à interactions répulsives, étudiés dans le cadre de cette thèse.

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation numérique utilisée pour étudier le comportement de systèmes thermodynamiques composés d'un grand nombre de particules. Chaque particule y est décrite comme un objet obéissant aux lois de la mécanique classique, évoluant dans le temps sous l'influence des forces exercées par les autres particules du système et éventuellement des forces extérieurs. L'évolution temporelle est calculée à partir des équations du mouvement, généralement dérivées de la seconde loi de Newton. En modélisant les interactions par des potentiels appropriés, cette approche permet de prédire les propriétés macroscopiques du système (température, énergie interne, pression, structure, dynamique, etc.) à partir d'une description microscopique et de la physique statistique.

Dans le contexte des colloïdes bidimensionnels, où les particules sont confinées dans un plan, la dynamique moléculaire offre un cadre efficace pour étudier les transitions de phase, l'organisation structurale et les propriétés de transport. Les systèmes à interactions de type Lennard-Jones, souvent utilisés pour modéliser des interactions répulsives à courte portée,

constituent des cas d'étude classiques pour analyser les phénomènes d'ordre, de diffusion et de stabilité dans des milieux denses ou confinés.

Cette partie numérique complète nos observations expérimentales en explorant, par simulations, des mélanges binaires de billes et de doublets soumis à des interactions répulsives, analogues à celles d'un champ magnétique statique répulsif. Ces études s'inscrivent dans la continuité de l'analyse des structures auto-assemblées sous champ dynamique, en particulier des agrégats mixtes de billes et de chaînes permanentes.

Ce chapitre présente les différentes composantes nécessaires à la simulation de systèmes colloïdaux à interactions répulsives : de la modélisation des forces interparticulaires et des lois du mouvement jusqu'aux méthodes d'intégration numérique, aux conditions aux limites et à l'analyse des résultats.

5.1.1 Potentiel de Lennard-Jones

Dans les fluides non polaires ou faiblement polaires, les interactions intermoléculaires sont généralement modélisées par le potentiel de Lennard-Jones [79, 80], qui constitue une approximation à deux corps des forces de van der Waals. Ce potentiel associe une répulsion stérique à courte portée (décrite par un terme en r^{-12}) à une attraction due aux forces de dispersion à plus longue portée (modélisée par un terme en r^{-6}) [81]. Malgré sa simplicité, il reproduit de nombreuses propriétés thermophysiques avec une précision satisfaisante, notamment lorsque les effets de polarisation et d'anisotropie sont négligeables. Il est défini par l'expression suivant :

$$u_{ij}^{\mathrm{LJ}}(r) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right] \tag{5.1}$$

où σ_{ij} est le paramètre de taille, correspondant à la distance à laquelle le potentiel s'annule et ε_{ij} énergie d'interaction, qui définit la profondeur du puits de potentiel, c'est-à-dire l'intensité de l'attraction maximale entre les particules i et j.

Pour les interactions entre espèces identiques, les paramètres σ_{ii} et ε_{ii} sont obtenus à partir de données expérimentales du corps pur. Pour les interactions croisées ($i \neq j$), les paramètres σ_{ij} et ε_{ij} sont généralement estimés via des règles de combinaison. La plus courante est celle de Lorentz-Berthelot [82, 83] :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \tag{5.2}$$

Cependant, cette règle peut induire des erreurs notables, notamment sur la pression de vapeur des mélanges. Une amélioration simple consiste à introduire un facteur correctif ξ [84] :

$$\varepsilon_{ij} = \xi \cdot \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \tag{5.3}$$

Ce paramètre ξ est ajusté à partir d'une seule donnée expérimentale (souvent la pression de vapeur à une composition donnée), permettant une modélisation plus fidèle des équilibres liquide-vapeur.

Dans le cadre de cette thèse, une version modifiée de équation 5.1 est utilisée, correspondant à un potentiel purement répulsif de courte portée (voir chapitre 6).

5.1.2 Lois du mouvement et formalismes classiques

La dynamique moléculaire classique repose sur la résolution des équations du mouvement issues de la mécanique classique, permettant de prédire l'évolution temporelle d'un système de N particules. Chaque particule i de masse m_i obéit à la seconde loi de Newton :

$$m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \tag{5.4}$$

La force $\mathbf{F}_i$ dérive d'un potentiel d'interaction total $U(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$, supposé différentiable, et s'écrit :

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U \tag{5.5}$$

Cette relation fonde la dynamique classique des systèmes à N corps, dans laquelle le potentiel U regroupe les interactions interatomiques, qu'elles soient à deux corps (comme Lennard-Jones), à plusieurs corps (comme l'Embedded atom model, Tersoff) [85, 86].

L'évolution temporelle du système est obtenue par des intégrateurs numériques explicites, notamment le schéma de Verlet et ses variantes (Velocity-Verlet, saute-mouton), qui offrent un bon compromis entre précision, stabilité et conservation des invariants mécaniques dans un ensemble microcanonique (NVE) [80, 81].

Dans les simulations opérant sous contraintes thermodynamiques (à température ou pression constante ; ces ensembles seront discutés plus loin), on adjoint des mécanismes de ré-

gulation (thermostats ou barostat de Nosé–Hoover [87–89]) qui modifient ou étendent les équations du mouvement tout en respectant les fondements du formalisme classique. Ce cadre permet d'accéder aux propriétés caracteristiques des systèmes moléculaires, depuis les lois du mouvement jusqu'aux grandeurs thermodynamiques macroscopiques.

5.1.3 Intégration temporelle

En dynamique moléculaire, les équations de Newton d'un système de N particules sont intégrées numériquement avec un pas de temps Δt. Les intégrateurs doivent assurer à la fois précision et conservation des invariants physiques.

Le schéma de Verlet, largement utilisé, se distingue par sa simplicité, sa réversibilité temporelle et sa stabilité, garantissant une bonne conservation de l'énergie sur de longues trajectoires [81, 90]. Sa variante Velocity-Verlet fournit en outre un accès explicite aux vitesses, ce qui facilite le calcul de l'énergie cinétique et des grandeurs thermodynamiques. Dans nos études, l'intégration temporelle est réalisée à l'aide du schéma Velocity-Verlet.

Dans les simulations réalistes, il est nécessaire de maintenir des conditions expérimentales telles que température ou pression constantes, ce qui nécessite d'aller au-delà de la dynamique conservative par des mécanismes de régulation. Le système est couplé à des réservoirs fictifs qui ajustent l'évolution des équations de mouvement. Le thermostat de Nosé–Hoover [87, 88] introduit une variable agissant comme un coefficient de friction dynamique sur les vitesses : il ralentit les particules lorsque l'énergie cinétique dépasse la valeur visée et les accélère lorsqu'elle est trop faible, maintenant ainsi la température moyenne tout en conservant les fluctuations microscopiques (NVT). De même, le barostat de type Nosé–Hoover–Martyna [91,92] régule la pression (NPT) en ajustant le volume simulé et en mettant à l'échelle les coordonnées des particules. Intégrés aux schémas Verlet, ces dispositifs garantissent un échantillonnage correct des ensembles statistiques tout en préservant la stabilité numérique et la fidélité des trajectoires simulées.

Enfin, bien que d'autres méthodes (comme les schémas de Gear) existent, les intégrateurs de type Verlet demeurent la référence, en raison de leur robustesse numérique et de leur stabilité à long terme.

5.1.4 Ensembles statistiques

En dynamique moléculaire, le choix de l'ensemble statistique conditionne les propriétés physiques accessibles à l'échantillonnage. Les ensembles les plus utilisés sont :

Ensemble microcanonique (NVE) C'est l'ensemble fondamental en dynamique moléculaire, où le nombre de particules N, le volume V, et l'énergie totale E du système sont conservés. Dans cet ensemble, les équations du mouvement de Newton sont intégrées sans aucun couplage à un thermostat ou barostat externe, ce qui permet de simuler un système isolé. Cela en fait un outil particulièrement adapté pour étudier la dynamique intrinsèque du système, les lois de conservation, ou encore les propriétés d'équilibre d'un système sans échange d'énergie avec son environnement.

Ensemble canonique (NVT) Dans cet ensemble, la température est maintenue constante via un thermostat. L'énergie totale du système n'est alors plus conservée. Il est particulièrement adapté à l'étude de l'équilibre thermique, des propriétés structurales et des fluctuations à température imposée. L'échantillonnage correct de l'ensemble NVT suppose l'usage de thermostats adaptés comme celui de Nosé–Hoover.

Ensemble isobare-isotherme (NPT) Cet ensemble est utilisé lorsque la pression et la température doivent être imposées, comme c'est le cas dans la plupart des conditions expérimentales. Il nécessite l'ajout d'un thermostat et d'un barostat. L'étude des volumes moyens, des compressibilités ou des transitions de phase est particulièrement adaptée à ce cadre.

Ensemble isenthalpique (NPH) On fixe ici la pression et l'enthalpie du système, sans thermostat. Cela permet d'étudier l'effet des fluctuations volumiques sur la dynamique, tout en conservant l'enthalpie.

Autres ensembles Des extensions permettent de simuler des systèmes ouverts (grand canonique μVT) ou à contrainte chimique. Ces ensembles nécessitent généralement des méthodes stochastiques (comme l'insertion/suppression de particules) ou des algorithmes hybrides (Monte Carlo + MD), et sont moins couramment utilisés en dynamique moléculaire standard.

Dans tous les cas, l'échantillonnage correct de l'ensemble statistique choisi dépend étroitement du schéma d'intégration, des méthodes de couplage aux réservoirs thermodynamiques, ainsi que de la qualité de la convergence statistique.

Nos résultats de simulation sont obtenues dans les ensembles NVT et NPT.

5.1.5 Logiciel de dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire requiert des environnements logiciels capables de gérer l'évolution des trajectoires, les interactions interparticulaires, les conditions aux limites, ainsi que l'enregistrement et l'analyse des observables physiques. De nombreux codes ont été développés à cette fin, chacun présentant des spécificités en matière de performance, d'ergonomie ou de domaine d'application [93, 94].

Les principaux logiciels généralistes incluent GROMACS [95], LAMMPS [96] et NAMD [97]. Ces outils sont conçus pour la simulation atomistique de systèmes variés, biomolécules, matériaux, fluides et reposent sur une architecture modulaire, un langage de script flexible, ainsi qu'une interopérabilité avec des langages de script ou de programmation tels que Python ou C++. Ils offrent un large éventail de fonctionnalités, incluant le choix de l'ensemble statistique, des potentiels intermoléculaires, du schéma d'intégration, et du mode de parallélisation (multi-cœur, GPU, ou calcul distribué sur cluster).

Le cas de LAMMPS LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), développé par le Sandia National Laboratories, est un logiciel libre pour la simulation de systèmes atomistiques ou mésoscopiques [96]. Il est adapté à l'étude de systèmes variés : matériaux mous, polymères, colloïdes et interfaces, métaux, eau, ect. Nous utilisons ce logiciel dans le cadre de nos travaux de thèse.

LAMMPS propose un grand nombre de types de potentiels interatomiques ou effectifs, incluant les potentiels de Lennard-Jones, EAM (Embedded Atom Method, pour les métaux), DPD (Dissipative Particle Dynamics), Tersoff , ainsi que des modèles tabulés ou anisotropes. Il permet la simulation dans divers ensembles statistiques (NVE, NVT, NPT, etc.) via des commandes telles que `fix nve`, `fix nvt`, ou `fix npt`, qui combinent des intégrateurs géométriquement conservatifs (de type Verlet) avec des thermostats et barostats couramment utilisés (Nosé–Hoover, Berendsen, Langevin) [94, 96].

Grâce à son efficacité en calcul parallèle (MPI, OpenMP, CUDA), sa compatibilité avec des outils de visualisation et d'analyse (tels que VMD, OVITO, ou Python), et une communauté d'utilisateurs active, LAMMPS s'est imposé comme une référence pour les simulations classiques à grande échelle [96].

5.1.6 Conditions aux limites et géométries de simulation

En simulation moléculaire, le choix des conditions aux limites est crucial pour représenter un système thermodynamique par une boîte de simulation de taille finie sans introduire d'effets de bord artificiels. Les conditions périodiques (*Periodic Boundary Conditions*, PBC), qui dupliquent la boîte dans toutes les directions, permettent de simuler un système effectif infiniment étendu [80,81]. LAMMPS permet de définir les conditions aux limites de manière indépendante dans chaque direction, en choisissant `p` (périodique), `f` (fixe) ou `s` (shrink-wrap). Les conditions fixes imposent des parois immobiles, tandis que shrink-wrap ajuste automatiquement la boîte pour rester légèrement plus grande que les particules, ce qui permet de simuler des films minces, des systèmes confinés ou des gouttes sans effets de bord artificiels [96].

Il prend en charge deux types de boîtes de simulation : les boîtes orthorhombiques, dont les faces sont alignées sur les axes x, y et z, et les boîtes tricliniques, définies par des vecteurs non orthogonaux. Ces dernières permettent de modéliser des déformations anisotropes, utiles notamment pour simuler des cisaillements ou des transitions de phase. En revanche, les fluctuations de volume peuvent être traitées dans une boîte orthorhombique, à condition que son alignement avec les axes soit conservé [96].

5.1.7 Choix des unités et paramétrisation des systèmes

Le système d'unités adopté dans une simulation influence directement la clarté des résultats, la robustesse numérique et la portabilité des modèles. Le logiciel LAMMPS propose plusieurs jeux d'unités prédéfinis (`real`, `metal`, `lj`, `si`, etc.), chacun correspondant à un ensemble cohérent d'unités pour les grandeurs physiques fondamentales : énergie, longueur, masse, température et temps [96].

Lorsqu'on utilise des potentiels de type Lennard-Jones, il est courant de recourir aux unités réduites, dans lesquelles les paramètres caractéristiques du système : la distance σ, l'énergie ε et la masse m sont normalisés à 1, concernant la température, la constante de Boltzmann $k_B = 1$ dans les unités de LJ. Cette convention rend les quantités physiques sans dimension et centrées autour de valeurs numériques de l'ordre de l'unité, ce qui facilite l'analyse, améliore la stabilité numérique et limite les erreurs liées à la gestion des unités [81]. Elle permet également de comparer différents systèmes selon le principe des états correspondants, selon lequel plusieurs substances peuvent être décrites par les mêmes conditions réduites mal-

gré des échelles physiques distinctes [81].

La paramétrisation du système repose sur la spécification des masses atomiques, des potentiels d'interaction, de la température et de la pression cibles, de la densité et des dimensions de la boîte de simulation. Dans nos simulations de systèmes répulsifs avec des particules atomiques sur LAMMPS, le pas de temps Δt est choisi en fonction des échelles caractéristiques des mouvements rapides du système, en particulier les vibrations associées aux interactions répulsives les plus fortes. Il doit être suffisamment petit pour assurer la stabilité de l'intégration et une bonne conservation de l'énergie, tout en restant assez grand pour permettre une simulation efficace sur de longues trajectoires [80].

5.2 État de l'art : systèmes à interactions répulsives en 2D

Les systèmes bidimensionnels (2D) de particules interagissant par répulsion, notamment superparamagnétiques, constituent des modèles expérimentaux pertinents pour étudier les propriétés structurales, dynamiques, thermodynamiques et viscoélastiques des systèmes complexes. Le groupe de Maret a utilisé des mélanges binaires de particules superparamagnétiques confinées en 2D pour analyser l'effet de la température sur la dynamique [98]. Ces expériences révèlent un ralentissement progressif des particules et une augmentation de l'hétérogénéité dynamique à basse température, caractéristiques emblématiques de la formation vitreuse [99]. La possibilité de moduler les interactions via un champ magnétique externe confère à ce système une flexibilité remarquable, en faisant un modèle expérimental précis de la transition vitreuse en 2D.

Outre la dynamique, ces systèmes présentent des organisations originales à l'équilibre. Par exemple, un clustering partiel est observé : les petites particules s'agrègent tandis que les grandes demeurent dispersées [98]. Ce comportement contre-intuitif souligne l'importance des effets entropiques et structuraux dans les mélanges bidimensionnels. Ebert et al. [100] ont développé un dispositif expérimental avec des particules superparamagnétiques piégées à l'interface eau-air. En contrôlant finement les interactions dipolaires par champ magnétique, ils peuvent ajuster la température effective du système et suivre les trajectoires individuelles des particules. Cette plateforme permet d'étudier la cristallisation, la fusion selon le scénario KTHNY et la transition vitreuse dans des mélanges binaires.

Afin de confronter les observations expérimentales à des modèles numériques finement contrôlés, plusieurs études ont examiné la capacité des systèmes quasi-2D à reproduire les comportements des liquides strictement bidimensionnels. Tian et al. [101] montrent que, bien que la dynamique soit globalement plus rapide à densité égale, une bonne correspondance peut être obtenue en comparant des observables structurales. Ces résultats confirment que les systèmes numériques confinés dans une direction constituent des modèles fiables pour simuler les liquides en 2D.

La compréhension des systèmes colloïdaux répulsifs implique également l'étude de leur réponse mécanique. Klix et al. [102] ont analysé les propriétés mécaniques lors de la transition vitreuse en combinant l'analyse spectrale des modes vibratoires et la décomposition de Fourier des champs de déplacement pour déterminer les constantes élastiques. Ils observent une transition discontinue du module de cisaillement, passant d'une valeur nulle dans l'état fluide à une valeur finie dans l'état vitreux, témoignant d'une rigidification abrupte.

Des simulations de dynamique moléculaire ont également été utilisées pour caractériser les propriétés viscoélastiques. Li et al. [103] montrent que les modules dynamiques et la viscosité évoluent fortement avec la température et la pression, révélant une signature mécanique claire de la transition vitreuse. Meyer et al. [104] ont étudié l'effet des asymétries de masse, de taille et d'énergie dans des mélanges de Lennard-Jones, montrant que les contrastes microscopiques modifient la dissipation visqueuse et proposent une loi empirique prédictive. Galliero et al. [105] ont étudié l'impact du rapport de masse sur la viscosité dans des fluides Lennard-Jones hors équilibre, révélant une dépendance forte de la viscosité aux contrastes de masse, particulièrement à haute densité.

Dans l'ensemble, ces travaux approfondissent la compréhension des systèmes colloïdaux répulsifs, notamment des mélanges binaires. Les transitions vitreuses et les dynamiques collectives associées sont désormais largement documentées, pour les interactions magnétiques comme pour les interactions de type Lennard-Jones.

Ici, dans le cadre de cette thèse, nous modélisons un système binaire analogue à un mélange de billes et de doublets, afin d'étudier systématiquement l'influence des différents paramètres sur le comportement du système. Dans notre modèle, une particule simple est représentée par une bille, tandis un doublet est représenté par une bille de même taille et de susceptibilité magnétique doublée, comme illustré sur la figure 5.1.



FIGURE 5.1 – Modélisation du système binaire : une bille simple pour une particule de susceptibilité χ, et un doublet pour une particule à susceptibilité doublée. La susceptibilité est assimilée au paramètre ϵ du potentiel de Lennard-Jones.

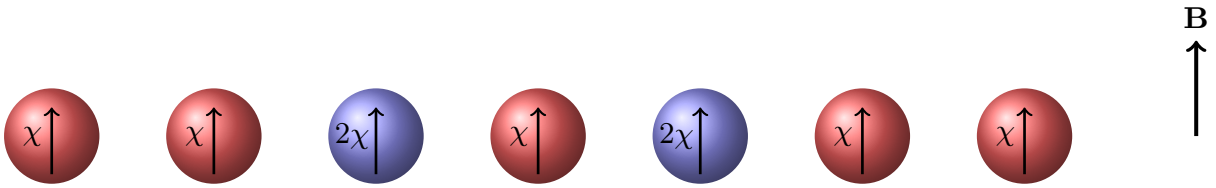


FIGURE 5.2 – Schéma du mélange binaire bille-doublet, toutes les particules ont la même taille.

La figure 5.2 illustre le schéma du mélange. Ce système correspond à un mélange binaire de billes et de doublets superparamagnétiques évoluant en deux dimensions sous l'effet d'un champ magnétique perpendiculaire au plan, ce qui induit des interactions répulsives.

Les questions posées sont : l'influence précise de la composition d'un mélange binaire sur les propriétés structurales, thermodynamiques, dynamiques et viscoélastiques. Les rôles respectifs de la masse, de la température et des paramètres d'énergie dans les comportements collectifs des particules auto-organisées sont à élucider.

Chapitre 6

Simulation de colloïdes binaires répulsifs : auto-organisation et propriétés dynamiques

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié l'auto-assemblage de particules paramagnétiques sous un champ magnétique tournant à haute fréquence. Ce champ induit des interactions attractives entre les particules, conduisant à une dynamique rotative dans le plan. Ces études ont permis de caractériser les dynamiques émergentes et leur dépendance au champ magnétique ainsi qu'aux formes et à la composition des structures formées, telles que des chaînes ou des agrégats mixtes.

Ce chapitre s'intéresse à l'auto-organisation sous un champ magnétique statique, qui induit des interactions répulsives entre les particules dans le plan. L'étude de ce régime permet de comprendre comment ces interactions modifient l'organisation microscopique et les propriétés collectives des systèmes colloïdaux bidimensionnels, en complément et en comparaison avec le régime attractif étudié précédemment.

Pour atteindre cet objectif, nous utilisons un modèle analogique et menons des simulations numériques. L'analyse porte sur des systèmes bidimensionnels composés de particules soumises à des interactions purement répulsives. Elle commence par un système monocomposant, puis s'étend à des systèmes binaires de complexité croissante : d'abord des particules de tailles et de masses identiques mais présentant des potentiels d'interaction distincts, puis des particules différant à la fois par leur masse et par l'intensité de leurs interactions.

Enfin, nous analysons les propriétés thermodynamiques, structurales, dynamiques et vis-

coélastiques de ces systèmes. Pour cela, nous examinons notamment la transition de phase, la fonction de distribution radiale, le déplacement quadratique moyen, la fonction d'autocorrélation du cisaillement, ainsi que des propriétés viscoélastiques telles que la viscosité et les modules dynamiques. Ces investigations permettrons de caractériser de manière détaillée le comportement viscoélastique et thermodynamique des colloïdes répulsifs auto-organisés.

6.1 Configuration et préparation du système

Les simulations numériques ont été réalisées à l'aide du programme de dynamique moléculaire LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [96], un programme open source développé par Sandia National Laboratories. Par ailleurs, nous utilisons un cluster de calcul local au laboratoire (PMMS) composé de plusieurs nœuds totalisant 328 cœurs CPU, 1,44 To de mémoire et près de 27 To de stockage. Cette architecture multi-cœurs offre une puissance de calcul significative, optimisant ainsi les performances des simulations et le traitement des données massivement parallèles.

6.1.1 Potentiels d'interaction

Dans les systèmes colloïdaux soumis à un champ magnétique statique orthogonal au plan de la dispersion, les particules paramagnétiques interagissent principalement via des interactions dipolaires répulsives dans le plan. Afin de permettre une étude systématique des propriétés structurales et dynamiques par simulations numériques, ces interactions sont représentées par un potentiel de Lennard-Jones tronqué et décalé, ne conservant que la partie répulsive. Les particules sont de taille uniforme, σ, et le potentiel est tronqué au rayon $r_c = 2^{1/6}\sigma$, correspondant au minimum du potentiel de Lennard-Jones, le décalage assurant la continuité du potentiel et de sa dérivée. Ce modèle constitue une approximation du potentiel dipolaire réel : il ne reproduit pas les interactions multipolaires et la complexité du champ, mais préserve l'effet fondamental de répulsion à courte distance, garantissant l'exclusion mutuelle des particules et permettant l'analyse de leur auto-organisation dans le plan.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\dfrac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\dfrac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right] - U_{oij} & \text{si } r_{ij} < r_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} \geq r_c \end{cases} \tag{6.1}$$

avec σ le diamètre effectif, et $\varepsilon_{\mathrm{ij}}$ profondeur du puits de potentiel entre une paire de particule i-j (i,j=1,2), et le décalage du potentiel $U_{oij} = -\epsilon_{ij}$.

Dans ce travail, nous adoptons les unités réduites de Lennard-Jones, définies à partir des grandeurs caractéristiques du système. La masse, la longueur et l'énergie sont respectivement normalisées par m_1, σ et ε_{11}. Les autres grandeurs physiques sont exprimées de manière adimensionnée à l'aide des combinaisons suivantes : $\rho\sigma^2$ pour la densité, $P\sigma^2/\varepsilon_{11}$ pour la pression, $t/(\sigma\sqrt{m_1/\varepsilon_{11}})$ pour le temps, et k_BT/ε_{11} pour la température. Ce potentiel répulsif, très utile pour l'étude des fluides denses, est communément appelé « potentiel de Weeks–Chandler–Andersen (WCA) » [106].

Dans ce modèle, les particules de type 1 représentent des particules paramagnétiques isolées, tandis que les particules de type 2 correspondent à des doublets (deux particules liées). Afin de traduire la différence de polarisation magnétique, les interactions sont caractérisées par des profondeurs de puits distinctes : $\varepsilon_{11} = 1$ pour les interactions homotypiques 1–1, $\varepsilon_{12} = 2$ pour les interactions hétérotypiques 1–2, et $\varepsilon_{22} = 4$ pour les interactions homotypiques 2–2.

Ce choix se justifie par la dépendance du potentiel dipolaire répulsif au produit des moments magnétiques effectifs,

$$U_{\text{dip}}(r) \sim \frac{m_i m_j}{r^3}.$$

En considérant qu'une particule simple possède un moment magnétique m, un doublet correspond approximativement à un moment effectif $2m$. Ainsi, les intensités de répulsion suivent les rapports attendus : $m \times m \sim 1$, $m \times 2m \sim 2$, et $2m \times 2m \sim 4$.

La figure 6.1 illustre l'évolution du potentiel shifté en fonction de la distance r pour les trois cas précédents. On observe que ϵ_{ij} contrôle également l'intensité de la répulsion entre les particules i et j.

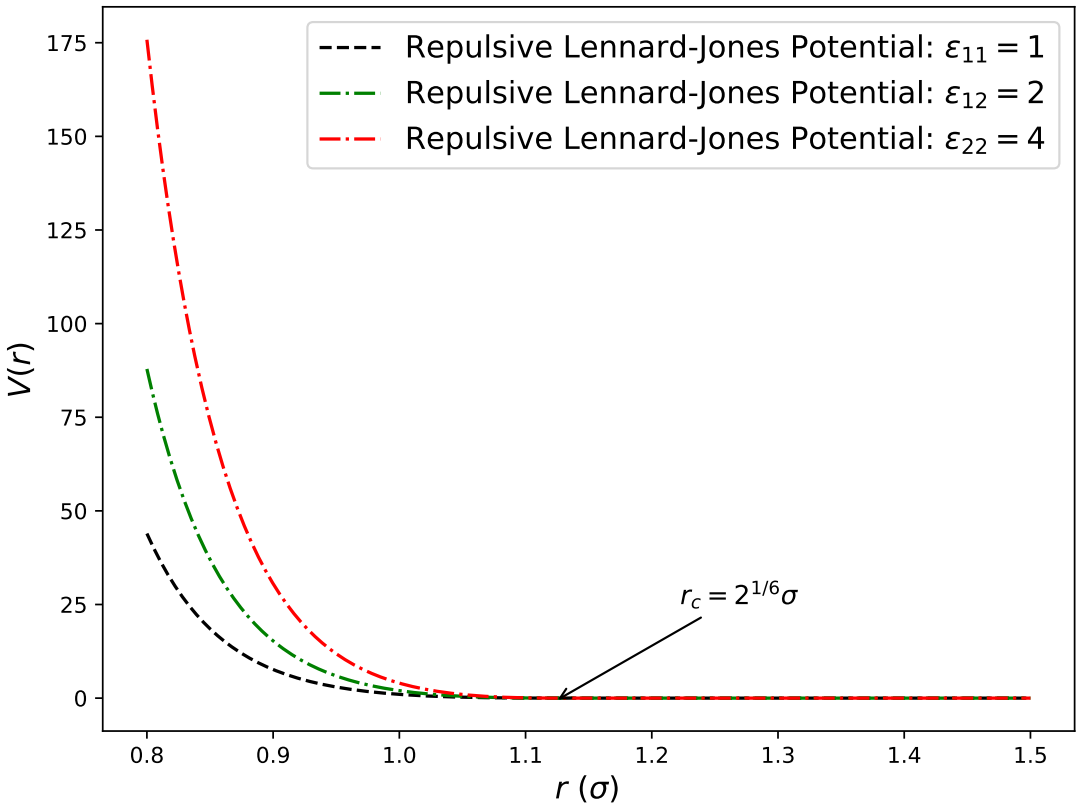


FIGURE 6.1 – Potentiel de Lennard-Jones tronqué et décalé (potentiel WCA) pour trois types d'interactions dans le modèle : les particules de type 1 représentent des particules paramagnétiques isolées et les particules de type 2 des doublets. Les profondeurs de puits sont distinctes afin de traduire la différence de polarisation magnétique : $\varepsilon_{11} = 1$ pour les interactions 1–1, $\varepsilon_{12} = 2$ pour les interactions 1–2, et $\varepsilon_{22} = 4$ pour les interactions 2–2, le diamètre effectif étant identique pour toutes les interactions.

Toutes les particules sont néanmoins modélisées avec le même diamètre effectif σ. Cette hypothèse est motivée par le fait que, sous l'action d'un champ magnétique statique appliqué perpendiculairement au plan, les doublets s'alignent verticalement le long du champ, de sorte que leur extension projetée dans le plan est équivalente à celle d'une particule simple.

6.1.2 Définition de la boite de simulation

Les systèmes étudiés sont bidimensionnels (2D) et composés de particules atomiques simples. Les simulations sont réalisées dans des environnements effectifs infinis, à l'aide de conditions aux limites périodiques appliquées dans les deux directions spatiales. Afin de contrôler la densité initiale du système tout en assurant une répartition régulière, les particules sont initialement positionnées sur un réseau hexagonal compact. Ce type de pavage, qui maximise la densité surfacique dans le plan, permet une configuration structurée et homogène avant relaxation. Le paramètre de maille a, c'est-à-dire la distance entre deux particules voisines, est calculé à partir de la densité imposée ρ selon la relation :

$$a = \sqrt{\frac{2}{\rho\sqrt{3}}}.$$

Chaque maille élémentaire contient deux particules. À partir du nombre total de particules N, le réseau est construit en disposant $n_x = \sqrt{\frac{N}{2}}$ mailles en direction x. Le nombre de mailles en direction y est alors déterminé par $n_y = \frac{N}{2n_x}$, ce qui garantit que le réseau contient exactement N particules, quelle que soit la valeur de N. Les dimensions de la boîte sont ensuite définies par $L_x = n_x\, a$, $L_y = n_y\, \sqrt{3}\, a$, ce qui assure une adaptation exacte à la géométrie hexagonale.

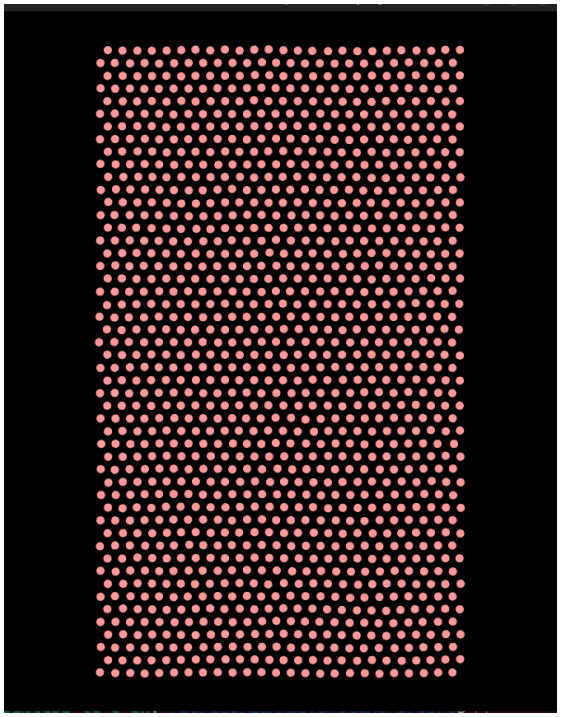


FIGURE 6.2 – Visualisation d'un réseau cristallin avec VMD (Visual Molecular Dynamics), à partir des trajectoires générées par une simulation LAMMPS, à température $T = 0,2$, pression $P = 6$ et $N = 1250$.

Cette configuration initiale, comme illustrée sur la figure 6.2, permet de thermaliser efficacement le système et d'atteindre un état d'équilibre nécessaire aux analyses qui suivent.

6.1.3 Initialisation et équilibrage thermodynamique du système

Le système est initialisé avec des atomes disposés sur un réseau hexagonal en 2D, contrôlé par le paramètre de maille du réseau, et la boîte de simulation est remplie de manière homogène. Les vitesses des particules sont ensuite attribuées suivant une distribution de Maxwell-Boltzmann, avec une température proche ou égale à la température cible. Cette initialisation

permet d'assurer un état thermique réaliste dès le début de la simulation. Une graine aléatoire est utilisée pour engendrer des conditions initiales indépendantes.

Une fois le système correctement initialisé, l'objectif est d'atteindre un état d'équilibre thermodynamique. Étant donné que le nombre de particules est conservé, l'équilibrage repose sur le contrôle de certaines grandeurs macroscopiques telles que le volume, la pression ou la température. Pour ce faire, différents algorithmes de couplage sont employés, notamment des thermostats ou des barostats. En fonction du type d'étude menée, nous utilisons soit le thermostat de Nosé–Hoover pour contrôler la température, soit le barostat de Nosé–Hoover pour maintenir une pression constante [88, 107]. Ainsi, toute étude statistique commence après avoir atteint l'équilibre thermodynamique.

6.2 Méthodes d'analyse du système

Dans les sections suivantes, nous présentons les méthodes employées pour étudier les propriétés évoquées précédemment.

6.2.1 Analyse structurale

Pour caractériser la structure d'un système monocomposant, une procédure en deux étapes est suivie. Dans un premier temps, le système est porté à l'équilibre thermodynamique sous conditions NPT (pression, température et nombre de particules constants) à l'aide d'un barostat de Nosé-Hoover. L'utilisation de l'ensemble NPT permet au volume de fluctuer librement, ce qui est essentiel pour que le système atteigne sa densité d'équilibre naturelle à la température et la pression imposées. Une fois l'équilibre atteint, le barostat est désactivé et un thermostat de Nosé-Hoover est appliqué pour maintenir le système dans l'ensemble NVT (température et volume constants). Dans ces conditions, 1000 configurations indépendantes sont enregistrées et utilisées pour le calcul de la fonction de distribution radiale.

La fonction de distribution radiale $g(r)$ décrit la probabilité de trouver une particule à une distance r d'une particule donnée, relativement à une distribution homogène. Elle est définie à deux dimensions par [108] :

$$g(r_i) = \frac{2}{\rho N \Delta A_i} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^{N} \delta_i(d_{jk}) \tag{6.2}$$

où : $\rho = \dfrac{N}{L_x L_y}$ est la densité moyenne du système, $\Delta A_i = 2\pi r_i \Delta r$ est l'aire de l'anneau circulaire dont le centre est à l'origine, et dont le rayon central est r_i, $\delta_i(d_{jk}) = 1$ si $d_{jk} \in$

$\left[r_i - \frac{\Delta r}{2},\, r_i + \frac{\Delta r}{2}\right)$, et 0 sinon,$d_{jk}$ est la distance entre les particules j et k, calculée avec des conditions périodiques. Le facteur 2 provient du fait que chaque paire de particules (j, k) est comptée une seule fois dans la double boucle, mais contribue deux fois de manière symétrique à la densité radiale.

6.2.2 Analyse de la dynamique

La dynamique du système peut être caractérisée à l'aide du déplacement quadratique moyen (Mean Square Displacement, MSD), calculé à partir des trajectoires des particules obtenues par simulation.

Les simulations sont d'abord menées en NPT avec un barostat de Nosé–Hoover pour atteindre la densité d'équilibre, puis poursuivies en NVT avec un thermostat de Nosé–Hoover pour la phase de production à volume constant.

Le MSD est ensuite évalué à partir d'un moyennage temporel et spatial sur un ensemble de configurations extraites régulièrement au cours de la simulation. En tout, 2000 configurations sont enregistrées, à raison d'une configuration toutes les cinq étapes de temps. Le calcul est réalisé sur des fenêtres de 200 configurations successives, en décalant l'origine temporelle tous les 10 configurations, ce qui permet d'obtenir un moyennage sur 181 origines indépendantes. Cette procédure permet de réduire les fluctuations statistiques et d'améliorer la précision des mesures dynamiques.

Le déplacement quadratique moyen est défini par :

$$\mathrm{MSD}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left\langle |\mathbf{r}_i(t_0 + t) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \right\rangle_{t_0} \tag{6.3}$$

où $\mathbf{r}_i(t)$ est la position de la particule i à l'instant t, et la moyenne est effectuée sur différentes particules et origines temporelles t_0 [108].

Le MSD fournit une mesure directe de la mobilité des particules et permet d'identifier les différents régimes dynamiques du système. Dans un régime diffusif, il est possible d'estimer un coefficient de diffusion effectif D selon la relation :

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{\mathrm{MSD}(t)}{2d\,t} \tag{6.4}$$

où d est la dimension spatiale du système (ici, $d = 2$) [108].

6.2.3 Viscosité et visco-élasticité d'un système

Pour étudier la viscosité et la visco-élasticité d'un système, il est courant d'analyser la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACF, shear stress autocorrelation function). Cependant, dans des systèmes complexes ou désordonnés tels que ceux étudiés ici, la SACF présente souvent des décroissances oscillatoires ou bruitées, ce qui complique son intégration directe et peut nuire à la précision des calculs.

Afin de surmonter cette difficulté, plusieurs modèles empiriques ont été proposés dans la littérature [109, 110]. Ces approches consistent à ajuster la SACF à l'aide de fonctions analytiques paramétriques. Parmi elles, la superposition de deux exponentielles comprimées ou étirées, appelées fonctions de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), est particulièrement adaptée, car elle permet de représenter simultanément les différents processus de relaxation du système, tout en lissant le bruit. Ces fonctions fournissent des paramètres ajustés à la SACF, qui peuvent ensuite être utilisés pour calculer des grandeurs physiques, telles que la viscosité et les modules visco-élastiques.

Dans un premier temps, nous rappelons la méthode d'intégration directe, à savoir le formalisme de Green-Kubo, puis nous présentons l'approche empirique utilisée.

6.2.3.1 Fonction d'autocorrélation des contraintes : méthode de calcul

La fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACF) est utilisée pour analyser la relaxation mécanique du système. Elle est définie à partir des composantes hors diagonales du tenseur de pression, selon :

$$C(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \sigma_{xy}(t_0 + t)\, \sigma_{xy}(t_0) \rangle_{t_0} \tag{6.5}$$

où P_{xy} est la composante de cisaillement du tenseur pression, et la moyenne est effectuée sur un ensemble d'origines temporelles t_0.

En pratique, cette fonction est évaluée numériquement par une moyenne glissante sur nombreuses origines, espacées d'un pas fixe, ce qui permet d'améliorer la convergence statistique. La série temporelle $P_{xy}(t)$ est utilisée pour calculer :

$$C_{shear}(t) = \frac{V}{k_B T} \frac{1}{N_t} \sum_{t_0} P_{xy}(t_0 + t) \cdot P_{xy}(t_0) \tag{6.6}$$

où N_t est le nombre total de points de départ à t_0 pour lesquels la corrélation à un décalage t est évaluée. Dans notre cas, pour une simulation de 2 000 000 pas de temps et une largeur de fenêtre glissante de 8000 pas, $N_t \approx 1\,992\,000$. Pour chaque état thermodynamique analysé,

huit simulations indépendantes (runs) sont générées afin d'améliorer le moyennage statistique et la robustesse des résultats.

6.2.3.2 Formalisme de Green-Kubo pour la viscosité

Le formalisme de Green-Kubo, ancré dans la théorie de la réponse linéaire, relie les propriétés macroscopiques de transport aux fluctuations spontanées des flux microscopiques à l'équilibre [111, 112]. Ce cadre repose sur plusieurs hypothèses : le système doit être à l'équilibre thermodynamique, ergodique, et soumis à des perturbations suffisamment faibles pour que la réponse reste linéaire.

De manière générale, un coefficient de transport λ associé à un flux microscopique $J(t)$ s'exprime comme :

$$\lambda = a \int_0^\infty \langle J(0)J(t)\rangle \, dt, \tag{6.7}$$

où $\langle J(0)J(t)\rangle$ désigne la fonction d'autocorrélation temporelle du flux $J(t)$, et a est un facteur dépendant des propriétés thermodynamiques du système, telles que le volume V et la température T, ainsi que de constantes universelles, comme la constante de Boltzmann k_B. Cette relation formalise l'idée que les grandeurs dissipatives peuvent être obtenues sans perturber le système, en exploitant uniquement ses fluctuations à l'équilibre.

Dans le cas spécifique de la viscosité de cisaillement η, le flux pertinent est donné par les composantes hors-diagonales du tenseur des contraintes $P_{xy}(t)$ (avec $x \neq y$), menant à l'expression :

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{xy}(0)\sigma_{xy}(t)\rangle \, dt. \tag{6.8}$$

La quantité $\frac{V}{k_B T}\langle P_{xy}(0)P_{xy}(t)\rangle$ définit la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACF), dont l'intégration permet d'obtenir η. Toutefois, dans les simulations numériques, cette intégration directe se heurte à plusieurs difficultés : bruit statistique, décroissance lente ou oscillations persistantes, particulièrement marquées dans les systèmes viscoélastiques. Ces effets allongent la durée de corrélation effective et compromettent la convergence numérique de l'intégrale, ce qui se traduit par une estimation moins fiable de la viscosité.

Pour améliorer la robustesse de l'estimation de η, nous adoptons une approche empirique consistant à ajuster la SACF à l'aide de fonctions analytiques paramétrées, notamment des combinaisons d'exponentielles étirées de type Kohlrausch. Cette méthode permet de lisser le bruit, d'extraire plus précisément les régimes dynamiques pertinents, et de stabiliser

l'évaluation des coefficients de transport.

6.2.3.3 Approches empiriques d'ajustement de la fonction de corrélation

Nous considérons la fonction d'autocorrélation normalisée $f(t) = C(t)/C(0)$. La première proposition est :

$$f_1(t) = A \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{\beta_1}\right] + (1-A)\exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{\beta_2}\right], \tag{6.9}$$

où A, τ_i et β_i sont des paramètres d'ajustement, avec $i = 1, 2$. Ce modèle, basé sur la combinaison de deux fonctions de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), permet de décrire à la fois la décroissance rapide à court temps et les contributions lentes liées aux relaxations de plus longue durée [109, 110]. L'ajustement repose ainsi sur cinq paramètres indépendants.

L'intérêt principal de cet ajustement est double : d'une part, il fournit une représentation analytique lissée de la fonction d'autocorrélation des contraintes (SACF), facilitant l'intégration exacte pour l'extraction de la viscosité ; d'autre part, il permet d'accéder directement aux modules dynamiques par transformée de Laplace–Fourier des termes ajustés [113].

Dans le cas de systèmes présentant des comportements oscillatoires, typiques des matériaux viscoélastiques structurés ou de la molécule d'eau, qui comporte des vibrations interatomiques, Guo et al. [109] ont proposé une extension du modèle en ajoutant un terme sinusoïdal, de la forme :

$$f_2(t) = A \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{\beta_1}\right]\cos(\omega t) + (1-A)\exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{\beta_2}\right], \tag{6.10}$$

où ω représente la fréquence des oscillations caractéristiques du système. Ce terme permet de mieux rendre compte des effets dynamiques résonnants observés dans certains liquides complexes ou structurés. Cette seconde proposition conduit ainsi à un ajustement comportant six paramètres indépendants. Par la suite, nous notons $C(0) = C_0$.

6.2.3.4 Calcul de la viscosité

La viscosité η d'un système est calculée à partir de la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement $C(t)$, selon le formalisme de Green-Kubo :

$$\eta = \int_0^\infty C(t)\, dt$$

Pour évaluer l'intégrale de la SACF de manière fiable, la fonction $C(t)$ est ajustée par

la double-KWW. Dans les systèmes fluides, où la SACF est peu oscillante, la double-KWW sans oscillation (équation 6.9) permet de calculer analytiquement la viscosité :

$$\eta = C(0)\left[A\frac{\tau_1}{\beta_1}\Gamma\left(\frac{1}{\beta_1}\right) + (1-A)\frac{\tau_2}{\beta_2}\Gamma\left(\frac{1}{\beta_2}\right)\right] \tag{6.11}$$

où $\Gamma(x)$ est la fonction Gamma, ce qui évite les difficultés numériques liées au bruit de la SACF pour les grandes valeurs de t. Pour les systèmes solides, où la SACF présente des oscillations marquées, la double-KWW avec oscillation (équation 6.10) est utilisée ; dans ce cas, la viscosité ne peut pas être obtenue analytiquement, mais une intégration numérique directe ne présente pas de difficulté particulière.

6.2.3.5 Calcul du module dynamique

La viscoélasticité d'un système est caractérisée par les modules dynamiques. Ici, les modules dynamiques sont calculés à partir des modèles empiriques. Cette section rappelle les étapes essentielles à leur détermination à partir des résultats de simulation.

Nous considérons des systèmes en équilibre thermodynamique, dans le régime de réponse linéaire. Lorsqu'un cisaillement oscillatoire complexe est appliqué, la déformation imposée s'écrit :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(\mathrm{i}\omega t), \tag{6.12}$$

et la contrainte résultante prend la forme [103] :

$$\tau(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \equiv \left(G'(\omega) + \mathrm{i}G''(\omega)\right)\gamma_0 \exp(\mathrm{i}\omega t). \tag{6.13}$$

La partie réelle $G'(\omega)$ correspond au module élastique (en phase avec la déformation), tandis que la partie imaginaire $G''(\omega)$ décrit le module visqueux (en quadrature de phase) [103].

Dans nos simulations, la réponse viscoélastique est obtenue à travers le module de relaxation de la contrainte de cisaillement $G(t)$, défini comme :

$$G(t) = \frac{\partial\tau(t;\gamma)}{\partial\gamma}, \tag{6.14}$$

où γ est une petite déformation imposée à l'instant $t = 0$, et $\tau(t)$ la contrainte moyenne aux instants ultérieurs.

Les modules dynamiques sont ensuite obtenus par transformées de Fourier sinus et cosinus de $G(t)$:

$$G'(\omega) = G_{eq} + \omega \int_0^\infty [G(t) - G_{eq}] \sin(\omega t)\, \mathrm{d}t, \tag{6.15}$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty [G(t) - G_{eq}] \cos(\omega t)\, \mathrm{d}t, \tag{6.16}$$

où $G_{eq} = \lim_{t\to\infty} G(t)$ est le module de cisaillement statique.

Wittmer et Xu ont montré que le module de relaxation $G(t)$ ne se réduit pas à la simple fonction d'autocorrélation de la contrainte de cisaillement, mais il s'exprime comme [103,114] :

$$G(t) = C(t) + G_{eq}, \tag{6.17}$$

où C(t) est la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement.

Le module statique G_{eq} est donné par la relation :

$$G_{eq} = \mu_A - \mu_F, \tag{6.18}$$

où μ_F est la contribution liée aux fluctuations des contraintes de cisaillement :

$$\mu_F = \frac{V}{k_B T} \left(\langle \hat{\tau}^2 \rangle - \langle \hat{\tau} \rangle^2 \right). \tag{6.19}$$

où $\hat{\tau} = P_{xy}$.

Enfin, le module affine μ_A, également appelé terme de Born–Lamé, est défini, pour un potentiel d'interaction de paire $u(r)$, par l'expression suivante [115] :

$$\mu_A = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \left[u''(r_{ij}) - \frac{u'(r_{ij})}{r_{ij}} \right] \frac{x_{ij}^2 y_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right\rangle - P_{\mathrm{ex}} + P_{\mathrm{id}}, \tag{6.20}$$

où V est le volume du système, r_{ij} la distance entre les particules i et j, x_{ij} et y_{ij} les composantes du vecteur $\mathbf{r}_{ij}$, et P_{ex}, P_{id} désignent respectivement les contributions de pression excédentaire et idéale.

P_{ex} est la pression d'excès donnée par :

$$P_{\mathrm{ex}} = P - \rho k_B T, \tag{6.21}$$

et $P_{\mathrm{id}} = \rho k_B T$ est la contribution idéale de la pression.

Pour un potentiel de paire $u(r)$, la pression d'excès P_{ex} est donné par le théorème du Viriel :

$$P_{\text{ex}} = -\frac{1}{dV}\left\langle \sum_{i<j} r_{ij} u'(r_{ij}) \right\rangle \tag{6.22}$$

où d est la dension du système ($d = 2$ ici).

Dans ce travail, les transformées de Laplace-Fourier des fonctions de type KWW ont été calculées à l'aide de la bibliothèque libkww, développée en langage C par J. Wuttke [113], qui fournit une évaluation précise de la transformée de Laplace–Fourier de $\exp(-t^\beta)$ pour des exposants β $(0,1 \leq \beta < 2)$. Pour faciliter son intégration dans les outils d'analyse développés en Python, nous avons interfacé cette bibliothèque via le module ctypes, permettant d'appeler directement les fonctions C depuis un script Python. En particulier, les fonctions kwwc et kwws, correspondant respectivement aux parties cosinus et sinus de la transformée, ont été utilisées pour évaluer analytiquement $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. Cette approche permet de tirer pleinement parti de la précision de libkww tout en conservant la souplesse de Python pour les traitements de données, l'optimisation des paramètres et la visualisation. L'utilisation conjointe de cet ajustement double-KWW et de la transformée semi-analytique ainsi obtenue constitue une méthode robuste et stable pour l'extraction des modules dynamiques à partir de fonctions de corrélation bruitées.

6.3 Études du système monocomposant

Dans un premier temps, nous examinons l'influence de la température sur un système monocomposant constitué exclusivement de particules de type 1, caractérisées par les paramètres réduits suivants : $\varepsilon_{11} = 1$, $m_1 = 1$, $\sigma_1 = 1$, et $k_B = 1$, comme illustré sur la figure 6.3. L'étude vise à analyser l'effet de la température sur les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques.

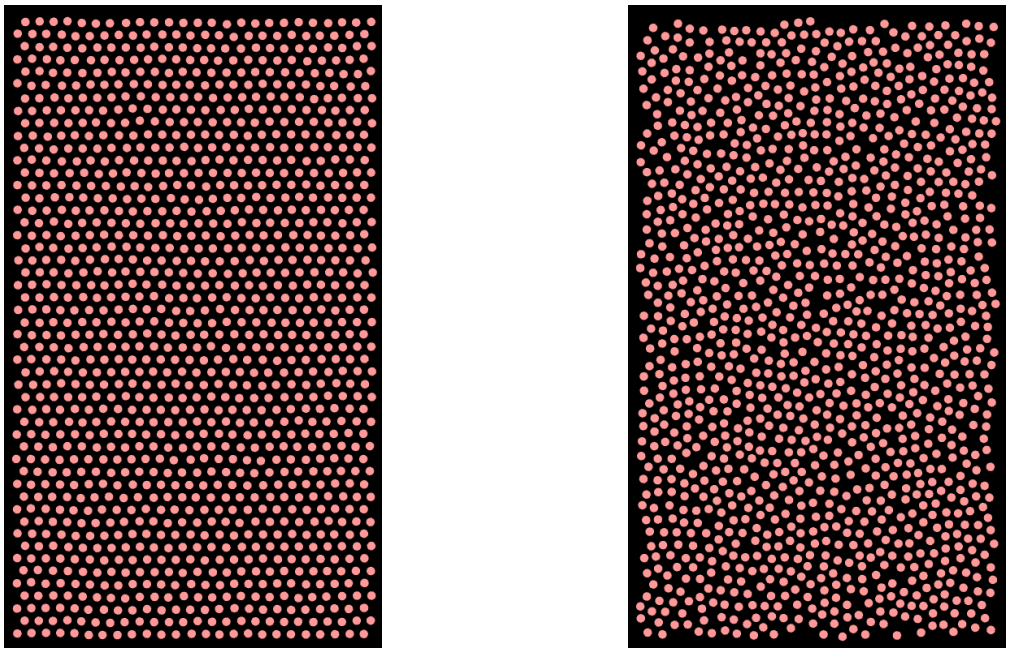
6.3.1 Auto-organisation

Nous commençons par étudier la transition d'état du système monocomposant, dans le but d'identifier les différentes phases accessibles en fonction de la température. Pour cela, nous considérons un système composé de 1250 particules disposées sur un réseau hexagonal en deux dimensions. Dans le but d'observer cette transition, nous cherchons à déterminer une pression

appropriée permettant à la transition de se produire le long d'un isobare, tout en maintenant la densité dans une plage réaliste. La densité ne doit pas dépasser la valeur maximale du réseau hexagonal compact, $\rho_{\max} \simeq 1,1547$, afin d'éviter l'apparition de configurations non physiques.

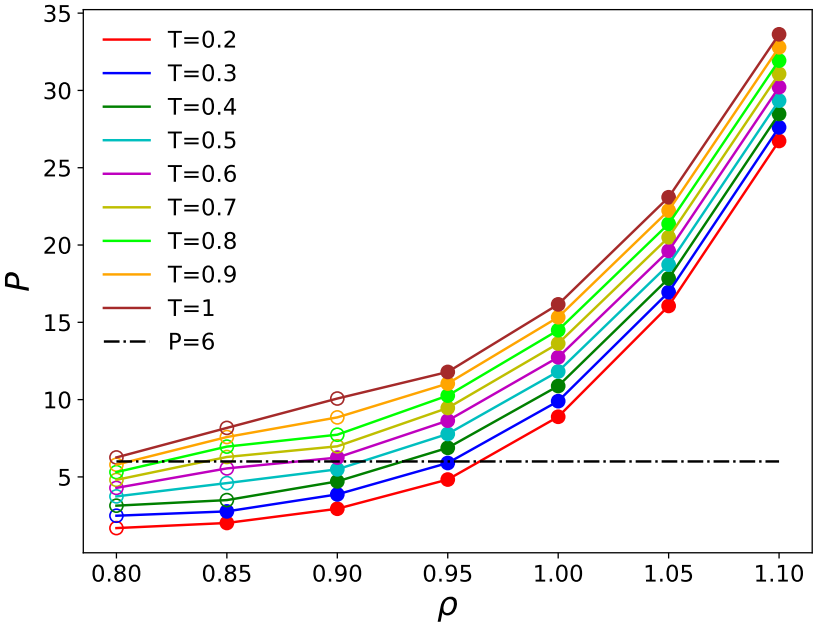
Dans un premier temps, nous analysons l'évolution de la pression en fonction de la densité pour plusieurs isothermes, correspondant à des températures comprises entre 0,2 et 1 (en unités réduites). Les états du système sont classés en fonction du comportement des particules : les cercles vides dans figure 6.4(a) correspondent aux états fluides, où les particules se déplacent librement et la structure est désordonnée, tandis que les cercles pleins représentent les états solides, caractérisés par des particules confinées et un ordre structurel global typique d'un solide cristallin. Il apparaît que, pour une densité donnée, la pression est plus élevée à température plus élevée. De plus, la densité à laquelle se produit la transition fluide-solide augmente avec la température du système.

Ensuite, nous fixons la pression à $P = 6$, car à cette valeur, la transition de phase fluide-solide se produit dans une plage de densité raisonnable. La figure 6.4(b) présente l'évolution de la densité en fonction de la température à pression constante ($P = 6$). Une transition de phase est observée à la température $T_{\text{transi}} = 0,65$. Le système se trouve alors dans un état solide pour des températures inférieures à T_{transi}, tandis qu'il adopte un état fluide lorsque la température dépasse cette valeur. Ci-dessous, nous montrons sur la figure 6.3 deux configurations représentatives du système : l'une à $T = 0,2$, l'autre à $T = 1,0$. La figure 6.3(a) illustre un réseau hexagonal auto-organisé, tandis que la figure 6.3(b) correspond à un état désordonné, caractéristique d'un fluide. Nous observons que la densité du fluide est effectivement inférieure à celle de la phase solide, conformément à la figure 6.4(b).

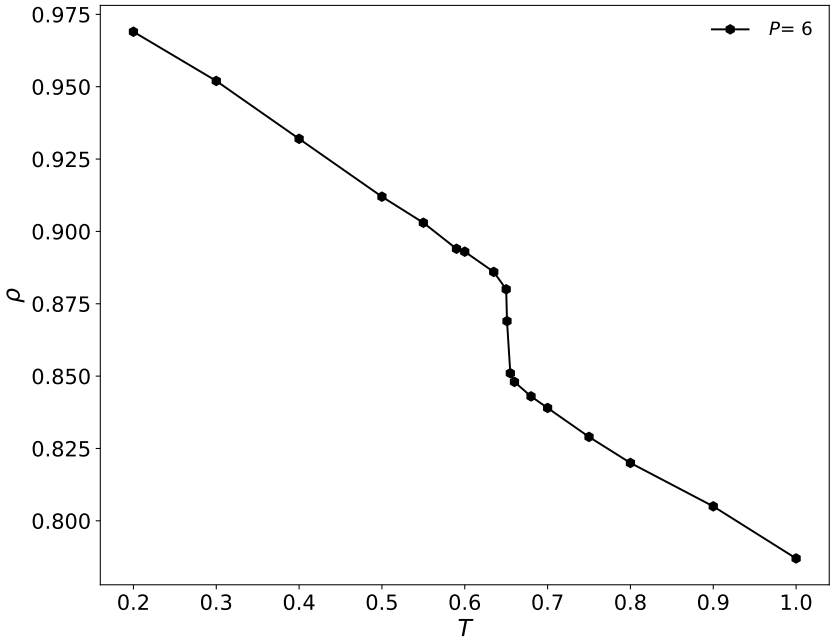


(a) (b)

FIGURE 6.3 – Vue comparative de deux configurations thermiques obtenues par simulation pour un système mono-composant : à gauche, état solide (T=0,2) ; à droite, état fluide (T=1,0). L'organisation hexagonale visible à basse température disparaît au profit d'un arrangement amorphe dans le régime fluide.



(a)



(b)

FIGURE 6.4 – (a) La pression en fonction de la densité pour neuf isothermes. (b) La densité en fonction de la température, pour un système monocomposant à la pression $P = 6$.

Pour la suite, nous nous focalisons sur quatre états distincts, présentés dans le tableau 6.1, comprenant deux états fluides ($T = 0,8, T = 1,0$) et deux états solides ($T = 0,2, T = 0,5$), afin d'examiner de façon plus approfondie leur structure, avec la fonction de distribution radiale ainsi que le déplacement quadratique moyen.

Nom de l'état	**Température (T)**	**Type d'état**
e_{s1}	$T = 0,2$	solide
e_{s2}	$T = 0,5$	solide
e_{l1}	$T = 0,8$	fluide
e_{l2}	$T = 1,0$	fluide

TABLE 6.1 – États sélectionnés pour l'analyse de la fonction de distribution radiale et du déplacement quadratique moyen.

6.3.2 Analyse structurale

Dans cette section, nous étudions le comportement structural du système monocomposant à travers la fonction de distribution radiale, qui permet d'analyser les corrélations spatiales entre les particules.

La figure 6.5 illustre l'évolution de la fonction de distribution radiale $g(r)$ pour les quatre états thermodynamiques (tableau 6.1) du système monocomposant, à pression constante $P = 6$ et pour un nombre fixe de particules $N = 1250$.

La figure 6.5(a) correspond à un état solide à très basse température, $T = 0,2$. Cet état se caractérise par des pics étroits, périodiques et bien définis, traduisant un fort degré d'ordre à longue portée. Le paramètre de réseau extrait de la simulation est $a_m \approx 1,0916$, correspondant au premier pic de $g(r)$. En comparant les positions des dix premiers pics ($r_1 = 1,092$, $r_2 = 1,891$, $r_3 = 2,183$, $r_4 = 2,888$, $r_5 = 3,275$, $r_6 = 3,781$, $r_7 = 3,936$, $r_8 = 4,366$, $r_9 = 4.758$, $r_{10} = 5,002$) avec les distances théoriques attendues pour un réseau hexagonal 2D ($a_m \left(1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3, 2\sqrt{3}, \sqrt{13}, 4, \sqrt{19}, \sqrt{21}\right)$), on constate une excellente correspondance. Cette analyse confirme que les particules sont organisées selon un réseau cristallin hexagonal.

La figure 6.5(b) illustre un état cristallin moins parfait, obtenu à une température légèrement supérieure, $T = 0,5$. Nous y observons encore plusieurs pics marqués, mais ceux-ci deviennent moins intenses et plus larges à mesure que r augmente, signifiant une atténuation de l'ordre à longue portée. Cela reflète un début de désorganisation du réseau. Les figures,

figure 6.5(c) et figure 6.5(d) représentent des états fluides, à des températures plus élevées, $T = 0,8$, et $T = 1,0$. Dans ces cas, seuls les premiers maxima subsistent, correspondant aux premières sphères de coordination : l'ordre est de courte portée. Au-delà, la fonction tend vers l'unité, ce qui traduit une absence d'ordre : les particules y sont distribuées de façon aléatoire. Ainsi, l'évolution des courbes de $g(r)$ illustre clairement la transition progressive d'un état cristallin bien ordonné vers un état fluide dense et désordonné.

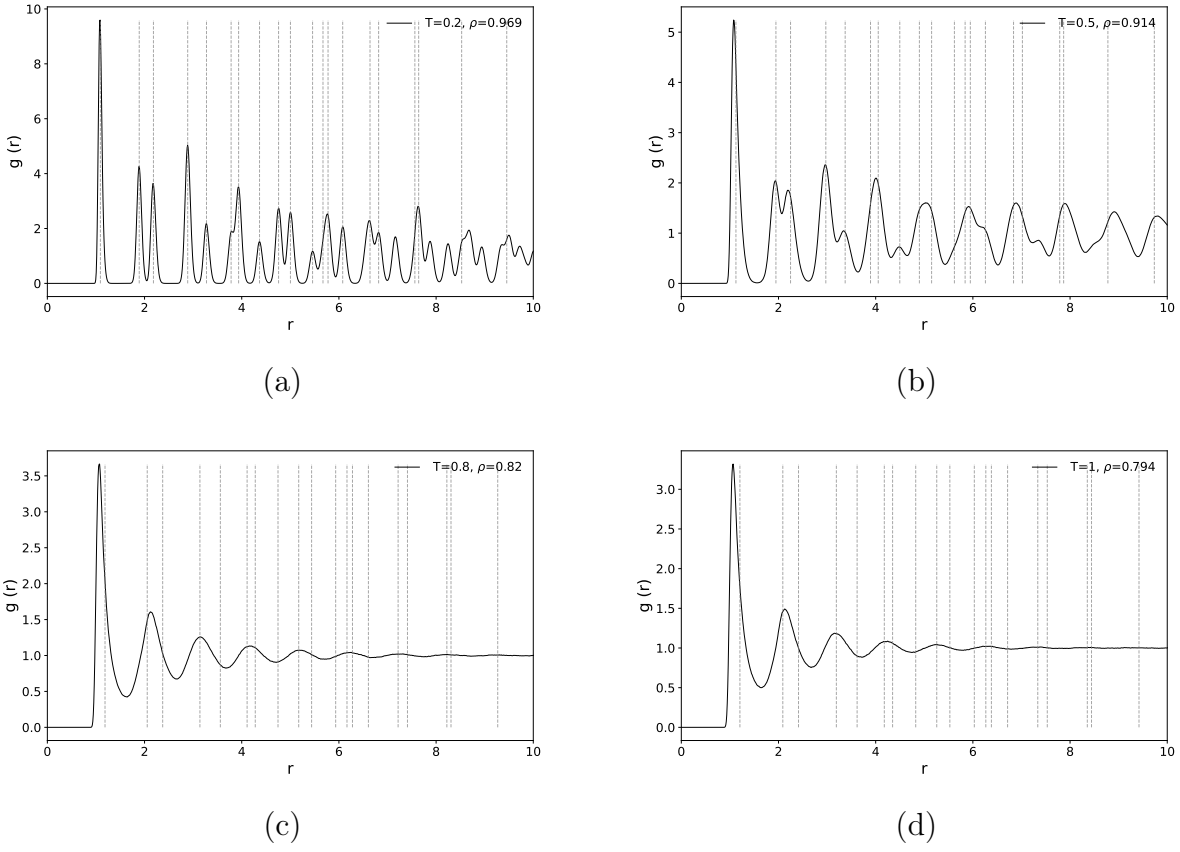


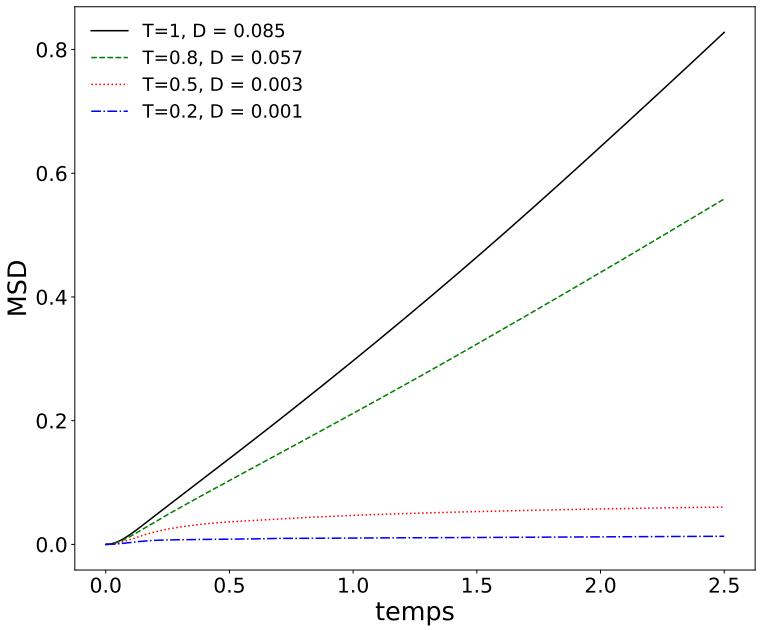
FIGURE 6.5 – La fonction de distribution radiale pour différents états d'un système mono-composant : a) $T = 0,2$. b) $T = 0,5$. c) $T = 0,5$. et d) $T = 1$ à pression $P = 6$. Les lignes verticales pointillées indiquent les positions théoriques des voisins, dans un cristal hexagonal parfait à la même densité ($a_m \left(1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3, 2\sqrt{3}, \sqrt{13}, 4, \sqrt{19}, \sqrt{21}\right)$, avec a_m, le paramètre de maille).

6.3.3 Analyse de la dynamique

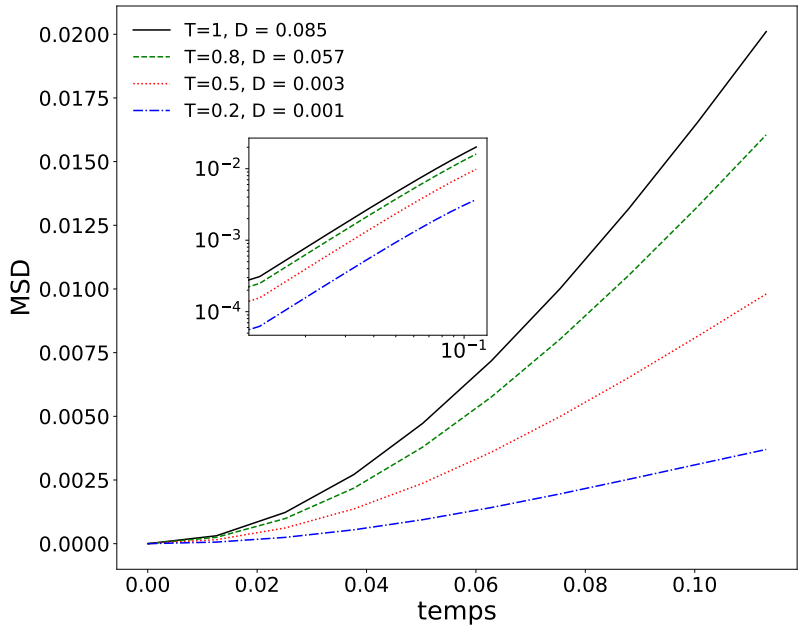
L'analyse structurale des quatre états thermodynamiques du système monocomposant, présentée en tableau 6.1, est complétée par l'étude de leur comportement dynamique. Celui-ci est caractérisé à partir du déplacement quadratique moyen (Mean Square Displacement, MSD).

La figure 6.6 illustre l'évolution des MSDs en fonction du temps. Pour les états fluides ($T = 1$ et $T = 0,8$), nous observons une croissance linéaire du MSD avec le temps à long terme, caractéristique d'un régime diffusif. La pente de cette croissance est proportionnelle au coefficient de diffusion D, selon la relation $\mathrm{MSD}(t) = 4Dt$ pour un système bidimensionnel [108, 116]. Il apparaît que l'état $T = 1$, correspondant à une température plus élevée, présente une pente plus prononcée, traduisant une mobilité accrue des particules. Les coefficients de diffusion mesurés sont respectivement $D = 0{,}085$ pour $T = 1$ et $D = 0{,}057$ pour $T = 0,8$, ce qui confirme l'effet de la température sur l'agitation thermique et la diffusion. Aux temps très courts, tous les états présentent un régime balistique, comme l'illustre la figure 6.6(b) (échelle log-log en encart), visible par une croissance quadratique initiale du MSD. Ce comportement traduit un mouvement inertiel des particules avant que les interactions interparticulaires ne dominent [116].

En revanche, pour les états solides ($T = 0,2$ et $T = 0,5$), le MSD reste quasi constant et proche de zéro tout au long de la simulation. Cela indique une absence de diffusion significative, les particules étant piégées autour de leurs positions d'équilibre dans la structure cristalline. Cette immobilité traduit un comportement typique d'un solide à basse température, où seules de faibles vibrations thermiques sont observées.



(a)



(b)

FIGURE 6.6 – (a) Déplacement quadratique moyen en fonction du temps pour quatre états thermodynamiques d'un système monocomposant : $T = 0,2$, $T = 0,5$, $T = 0,8$ et $T = 1$. (b) Même courbe représentée pour les temps courts, mettant en évidence le régime balistique, avec en encart l'échelle logarithmique.

L'analyse de la courbe de transition de phase, complétée par l'étude des propriétés structurales, notamment la fonction de distribution radiale et le déplacement quadratique moyen, a permis d'identifier les différents états du système en fonction de la température. En particulier, l'analyse du déplacement quadratique moyen a mis en évidence les comportements dynamiques caractéristiques des phases solide et fluide, avec l'apparition d'un plateau à long terme dans la phase solide, traduisant le confinement des particules, et une croissance continue en phase fluide, témoignant d'un comportement diffusif. Cette étude a également confirmé la présence des régimes balistique et diffusif aux différentes échelles temporelles, ainsi que l'impact significatif de la température sur la mobilité des particules.

Dans la suite de ce travail, nous étudions des systèmes composés de deux types de particules afin d'évaluer l'influence de la composition sur les propriétés thermodynamiques, dynamiques, structurales et viscoélastiques. Dans un premier temps, nous nous concentrons sur l'asymétrie des interactions pour isoler son effet, et comprendre comment la différence de force entre les types de particules influence le comportement du système, indépendamment de l'asymétrie de masse.

6.4 Système binaire de particules de masses égales

Nous étudions un système binaire bidimensionnel composé de deux types de particules interagissant via un potentiel de Lennard-Jones. Les paramètres d'interaction sont définis comme suit :
$\varepsilon_{11} = 1, \quad \varepsilon_{12} = 2, \quad \varepsilon_{22} = 4 \quad m_1 = m_2 = 1$
$\sigma_1 = \sigma_2 = 1, \quad k_B = 1$
Ces choix impliquent que les deux espèces ont la même masse et la même taille, ce qui élimine toute asymétrie d'origine géométrique ou inertielle. L'asymétrie du système résulte uniquement des différences d'énergie d'interaction entre les paires de particules, introduisant une hétérogénéité énergétique inter-espèces : les particules de type 2 interagissent plus fortement entre elles que les particules de type 1, tandis que l'interaction croisée (entre espèces 1 et 2) présente une intensité intermédiaire.
La composition du système est caractérisée par la fraction molaire x_1, définie par :

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2},$$

où N_1 et N_2 désignent respectivement les nombres de particules de type 1 et de type 2.

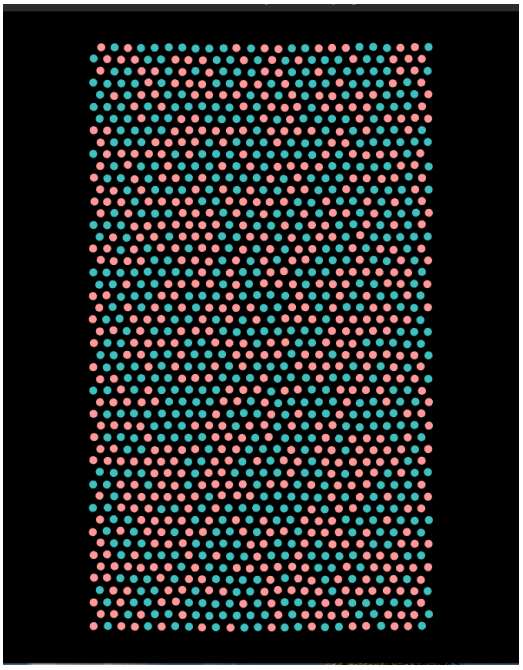


FIGURE 6.7 – Visualisation du système binaire avec VMD (Visual Molecular Dynamics), à partir des trajectoires générées par une simulation LAMMPS, à température $T = 0,2$, pression $P = 6$ et $N = 1250$, $x_1 = 0,5$.

Sur la figure 6.7, nous montrons l'état d'équilibre du système, à $T = 0,2$, $P = 6$ et $x_1 = 0,5$ ($N = 1250$). Le système forme un réseau hexagonal quasi-parfait.

6.4.1 Étude de la transition de phase

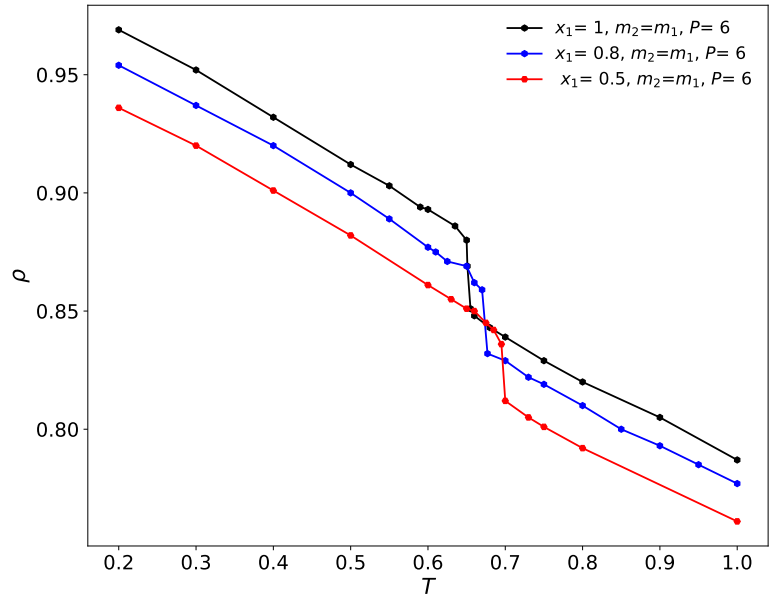
Dans cette section, nous étudions l'influence de la composition binaire (espèces 1 et 2) sur les propriétés thermodynamiques du système, en particulier la variation de la densité en fonction de la température. Le système considéré est composé de 1250 particules initialement disposées selon un réseau hexagonal bidimensionnel. La pression est maintenue constante à $P = 6$ à l'aide d'un barostat dans l'ensemble NPT.

Pour chaque température fixée, une simulation de 10 000 000 pas de temps est réalisée dans l'ensemble NPT. La densité moyenne est ensuite déterminée à partir de la phase équilibrée, afin d'évaluer l'effet de la composition sur le comportement thermodynamique du système.

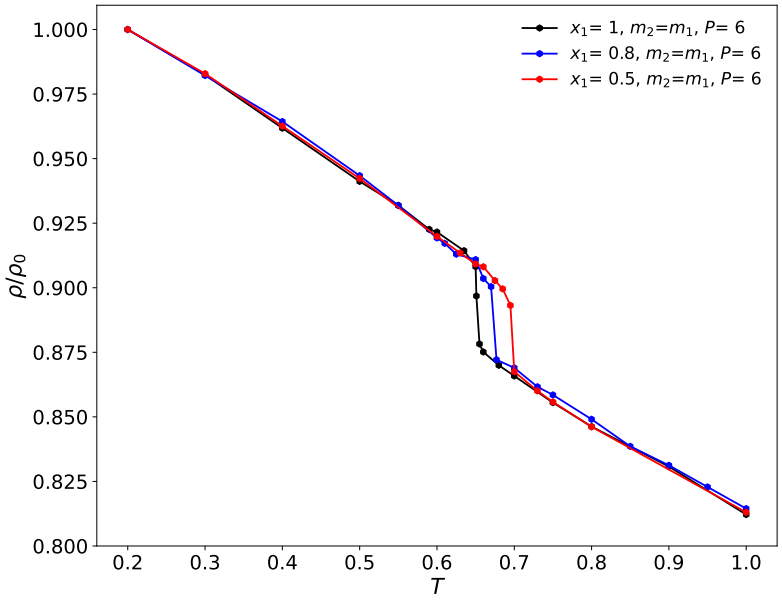
La figure 6.8(a) montre l'évolution de la densité en fonction de la température pour un système binaire, avec trois fractions de particules de type 1 ($x_1 = 1,\ 0,8$, et $0,5$), à pression constante $P = 6$. Pour chaque valeur de x_1, nous observons une diminution progressive de la densité avec l'augmentation de la température, passant par une zone abrupte caractérisant le changement de phase. Une tendance significative se dégage : plus la proportion de particules de type 2 (caractérisées par des interactions inter-particulaires plus répulsives) augmente, plus la densité globale du système diminue. Ce comportement s'explique par la nature fortement répulsive des interactions entre particules de type 2, qui limitent leur rapprochement et favorisent ainsi une expansion volumique du système. En conséquence, à température constante, un système contenant une fraction plus élevée de ces particules répulsives présente une densité plus faible.

La figure 6.8(b) présente la densité normalisée par rapport à celle à $T = 0,2$. Ce traitement permet de mieux observer les variations relatives de la température de transition par rapport aux différentes fractions de particules. Il en ressort que la température de transition se déplace vers des valeurs plus élevées à mesure que la fraction de particules répulsives augmente. Cela s'explique par le fait que, dans un système où la fraction de particules répulsives est plus élevée, les interactions inter-particulaires sont plus fortes et la température nécessaire pour induire un changement dans la structure du système augmente. En d'autres termes, les particules de type 2, plus répulsives, nécessitent une énergie thermique plus importante pour rompre les structures locales et permettre une réorganisation du système.

Ces résultats montrent que la composition détermine la densité et la température de transition : plus le système est répulsif, plus il est structuré et stable thermiquement. Il est à noter qu'aucune transition vitreuse n'est observée, malgré la nature binaire du système. Cela s'explique par le fait que les deux types de particules possèdent le même diamètre effectif, ce qui n'introduit ni frustration géométrique ni désordre suffisant pour empêcher la cristallisation. Ainsi, le système conserve une organisation structurée à basse température et subit une transition de phase nette de type fusion.



(a)



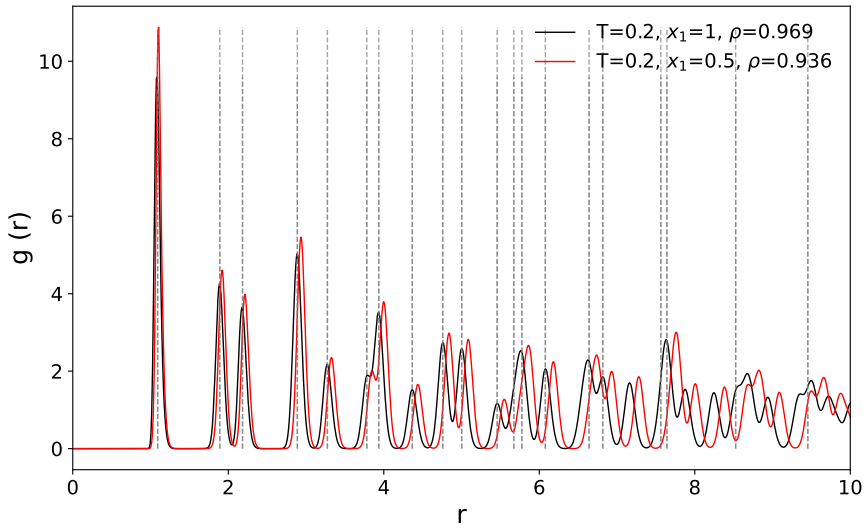
(b)

FIGURE 6.8 – (a) Évolution de la densité en fonction de la température pour un système binaire, à trois compositions différentes ($x_1 = 1$, $0,8$ et $0,5$) à pression constante $P = 6$. (b) Densité normalisée, ρ/ρ_0, en fonction de la température pour les mêmes compositions, où ρ_0 désigne la densité du système à $T = 0,2$.

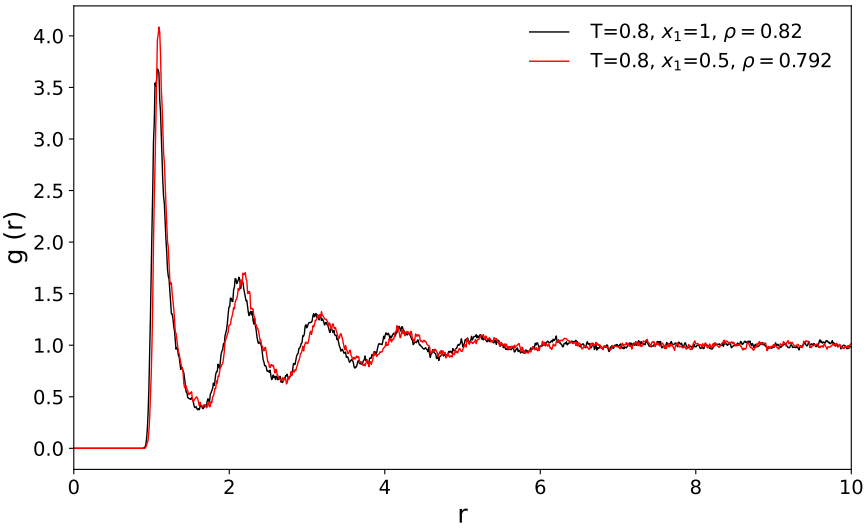
6.4.2 Analyse structurale

L'analyse est complétée par l'étude des fonctions de distribution radiale. La figure 6.9 présente la fonction de distribution radiale pour un système binaire avec des fractions de particules de type 1 ($x_1 = 0,5$) et un système monocomposant correspondant ($x_1 = 1$), à deux températures ($T = 0,2$ et $T = 0,8$) et à pression constante ($P = 6$). Des structures cristallines bien définies sont mises en évidence pour le cas solide ($T = 0,2$), comme en témoignent les pics nets et réguliers de $g(r)$ présentés dans la figure 6.9 (a), et un état amorphe pour le cas fluide ($T = 0,8$), illustré dans la figure figure 6.9 (b). Il est à noter que les positions des pics successifs, correspondant aux différentes couches de coordination, sont décalées vers des distances r plus élevées dans le cas du système le plus répulsif. Ce comportement s'explique par la présence croissante de particules de type 2, dont les interactions sont plus répulsives que celles des particules de type 1. Pour maintenir l'équilibre mécanique à pression constante, le système réagit en augmentant la distance moyenne entre les particules, ce qui se traduit par un décalage des pics de la fonction de distribution radiale $g(r)$ vers des distances plus grandes, une expansion structurale, et une diminution de la densité.

Par ailleurs, les maxima de $g(r)$ apparaissent plus marqués lorsque l'intensité des interactions répulsives augmente et que la densité diminue. Bien que cela puisse sembler contre-intuitif, ce phénomène s'explique par une meilleure organisation locale des particules induite par les forces répulsives, favorisant l'alignement dans les couches de coordination. Ainsi, un ordre local renforcé est observé malgré l'augmentation de l'espacement interparticulaire.



(a)



(b)

FIGURE 6.9 – Fonction de distribution radiale pour un système binaire ($x_1 = 0,5$) et un système monocomposant ($x_1 = 1$) à pression $P = 6$. (a) $T = 0,2$. (b) $T = 0,8$. Les raies verticales en pointillées indiquent les distances des couches cristallines pour $x_1 = 1$ ($\rho = 0,969$)

6.4.3 Analyse dynamique

Une fois l'influence de la composition sur les propriétés thermodynamiques et structurales des systèmes binaires (types 1 et 2) analysée, cette section se concentre sur son impact sur la dynamique. Pour cela, nous étudions le déplacement quadratique moyen (MSD) pour différentes compositions.

La figure 6.10 illustre l'évolution du déplacement quadratique moyen (MSD) du type 1 pour un système binaire maintenu à pression constante $P = 6$, à deux températures distinctes ($T = 1$ et $T = 0,8$) et pour différentes fractions de particules de type 1 ($x_1 = 1$, $0,8$ et $0,5$).

L'analyse quantitative du régime diffusif permet d'extraire les coefficients de diffusion D. Ceux-ci décroissent significativement avec l'augmentation de la fraction de particules de type 2, plus répulsives. Par exemple, à $T = 1$, D diminue de 0,085 pour $x_1 = 1$ à 0,080 pour $x_1 = 0,5$. À $T = 0,8$, une baisse similaire est observée, D passant de 0,057 à 0,050. Cette tendance peut paraître contre-intuitive dans la mesure où une densité moyenne plus faible, associée à une plus forte fraction de particules répulsives, pourrait a priori faciliter la mobilité. Cependant, l'intensification des interactions répulsives entre particules, tant de type 2 que de type mixte, exerce un effet de confinement, limitant les déplacements individuels et ralentissant ainsi la dynamique globale du système.

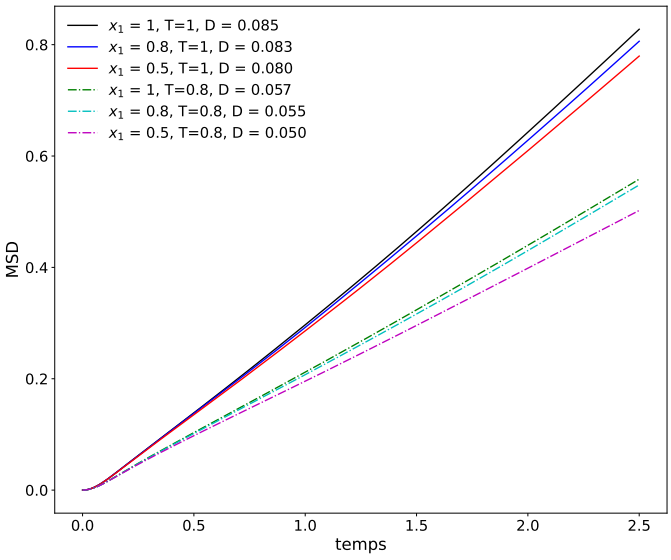


FIGURE 6.10 – Déplacement quadratique moyen (MSD) de l'espèce 1 en fonction du temps du temps pour des systèmes binaires à masses égales, à pression constante $P = 6$, pour deux températures ($T = 1$ et $T = 0,8$) et trois fractions de particules de type 1 ($x_1 = 1$, $0,8$, et $0,5$).

6.4.4 Fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement

Après avoir caractérisé la structure et la dynamique du système binaire, nous nous intéressons à présent à ses propriétés viscoélastiques, qui traduisent sa réponse à une déformation de cisaillement périodique. Ces propriétés établissent un lien direct entre les fluctuations microscopiques du matériau et son comportement macroscopique. Pour cela, nous allons d'abord analyser la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement.

Les figure 6.11 (a,b,c) et figure 6.12 (a,b,c) présentent la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACF) des systèmes à l'état fluide, ainsi que son ajustement au modèle empirique $f_1(t)$ (équation 6.9), pour trois compositions ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) et deux températures ($T = 1$ et $T = 0{,}8$). Leurs encarts présentent l'ajustement au modèle empirique ainsi que ses composantes rapide et lente en fonction du temps.

Premièrement, nous observons un très bon ajustement des SACF au modèle empirique dans tous les cas, avec un R^2 supérieur à 99%, justifiant l'utilisation de la fonction double-KWW pour décrire la relaxation des contraintes de cisaillement. Ensuite, on note une bonne séparation temporelle entre les composantes rapides et lentes. De plus, la composante rapide présente une amplitude relativement plus importante, dépassant 60% de l'amplitude globale des SACF dans tous les cas. La composante rapide peut être attribuée à la relaxation locale, tandis que la composante lente reflète la relaxation de la structure à plus grande échelle dans le système.

Deuxièmement, les figures 6.11(d) et 6.12(d) mettent en évidence deux effets de l'asymétrie des interactions sur la SACF. D'une part, plus les interactions sont fortes, plus l'amplitude des fluctuations initiales C_0 est élevée. D'autre part, comme le montrent les encarts des figures, à mesure que le système devient plus répulsif, la SACF décroît plus rapidement vers zéro, indiquant une dé-corrélation plus rapide.

Troisièmement, nous examinons l'effet de la température sur les SACFs. La figure 6.13 montre qu'à $T = 1$, l'amplitude des fluctuations initiales C_0 est plus faible qu'à $T = 0{,}8$, conséquence d'une agitation thermique accrue et d'un désordre local plus marqué. De plus, la décroissance vers zéro est plus rapide à haute température, traduisant une relaxation plus brève des contraintes de cisaillement.

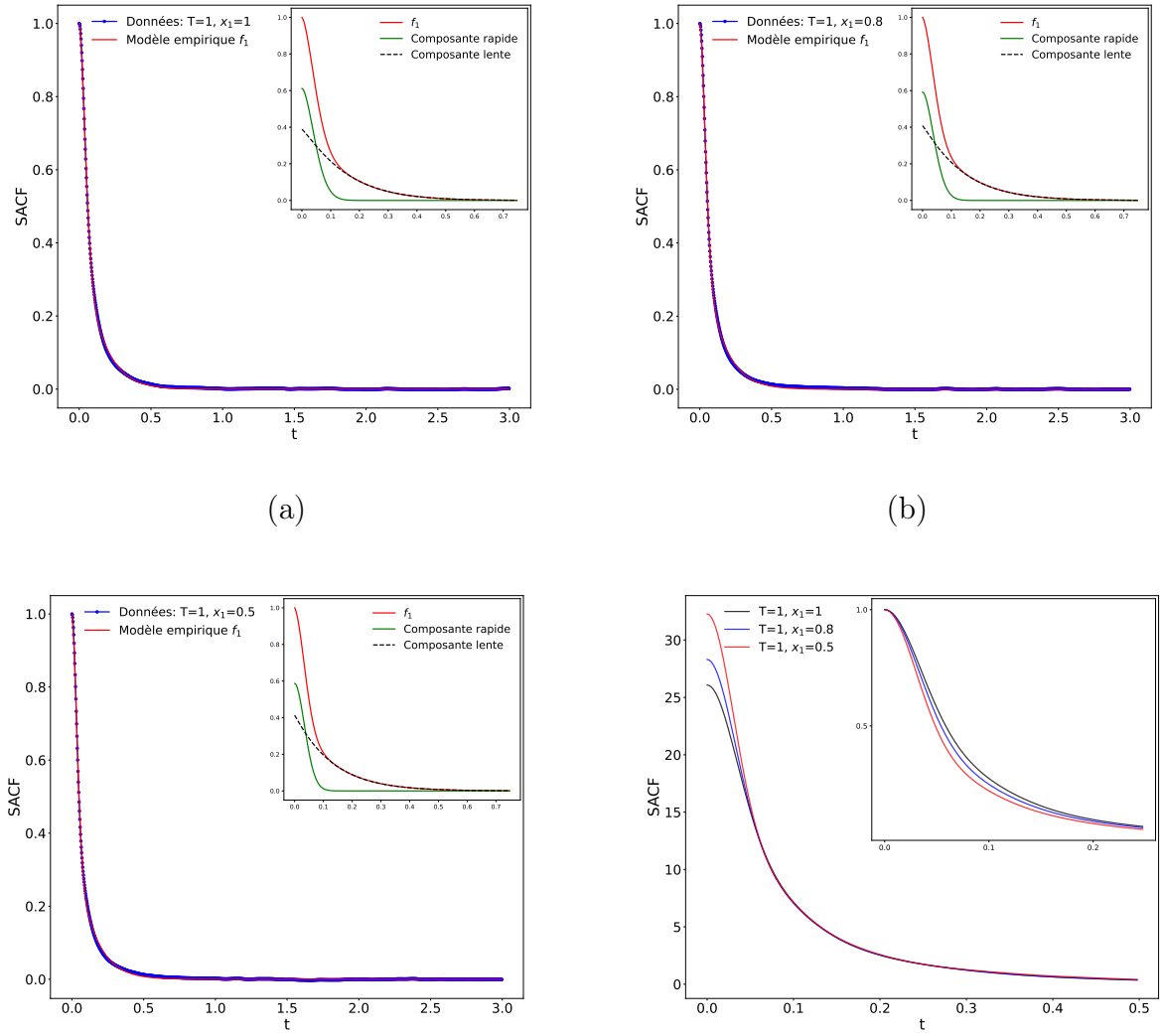


FIGURE 6.11 – Fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement en fonction du temps pour des systèmes binaires à masses égales, à l'état fluide. Les graphes (a), (b) et (c) présentent les SACFs normalisées correspondant respectivement aux fractions de l'espèce 1 ($x_1 = 1$, $x_1 = 0{,}8$ et $x_1 = 0{,}5$) à la température $T = 1$. Le graphique (d) montre la SACF non normalisée, avec l'encart illustrant la version normalisée. Il permet une comparaison directe des résultats obtenus dans les cas (a), (b) et (c).

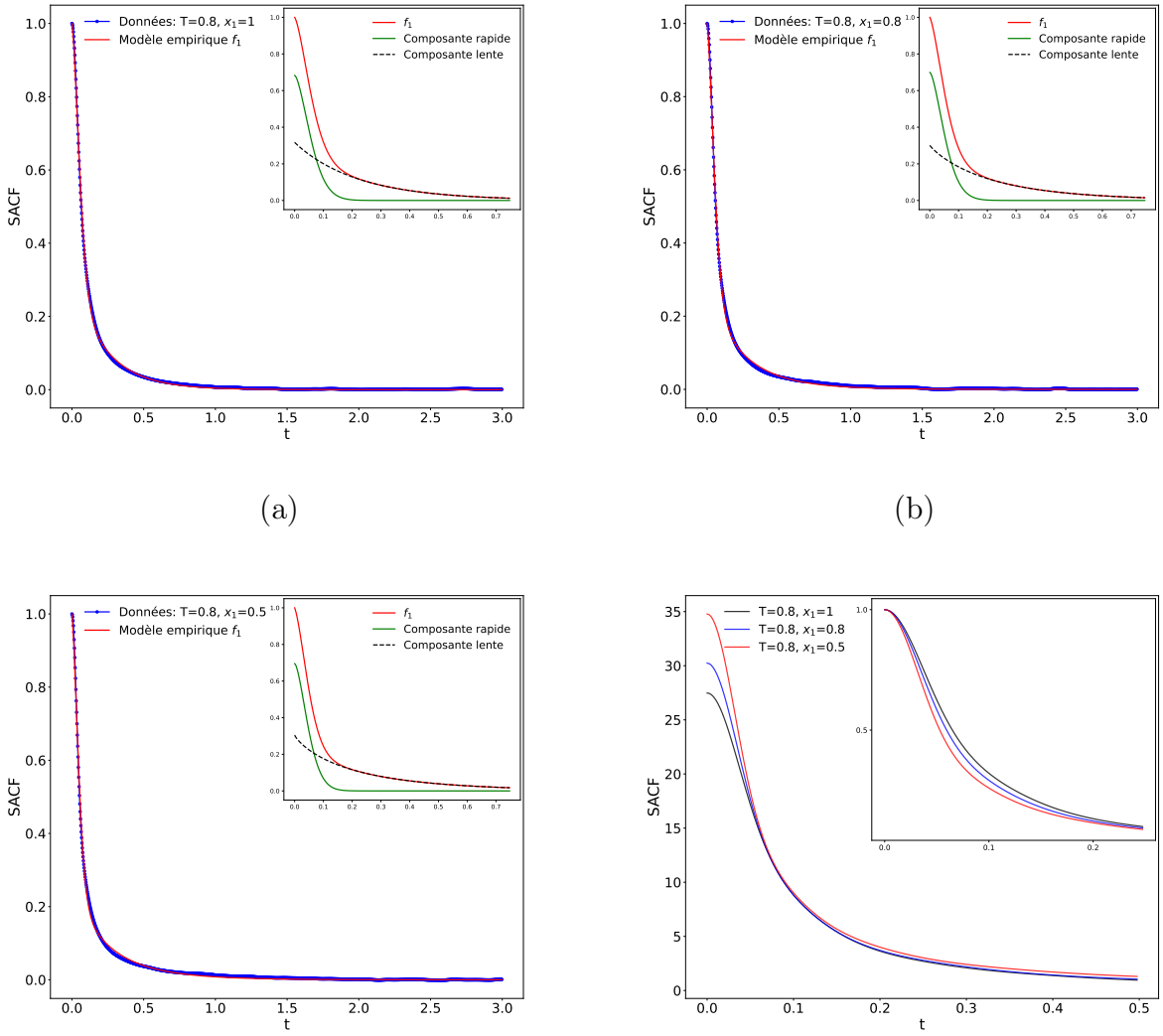


FIGURE 6.12 – Fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement en fonction du temps pour des systèmes binaires à masses égales, à l'état fluide. Les graphes (a), (b) et (c) présentent les SACFs normalisées correspondant respectivement aux fractions de l'espèce 1 ($x_1 = 1$, $x_1 = 0{,}8$ et $x_1 = 0{,}5$) à la tempérture $T = 0,8$. Le graphique (d) montre la SACF non normalisée, avec l'encart illustrant la version normalisée. Il permet une comparaison directe des résultats obtenus dans les cas (a), (b) et (c). La température, $T = 0,8$, pour l'ensemble des cas.

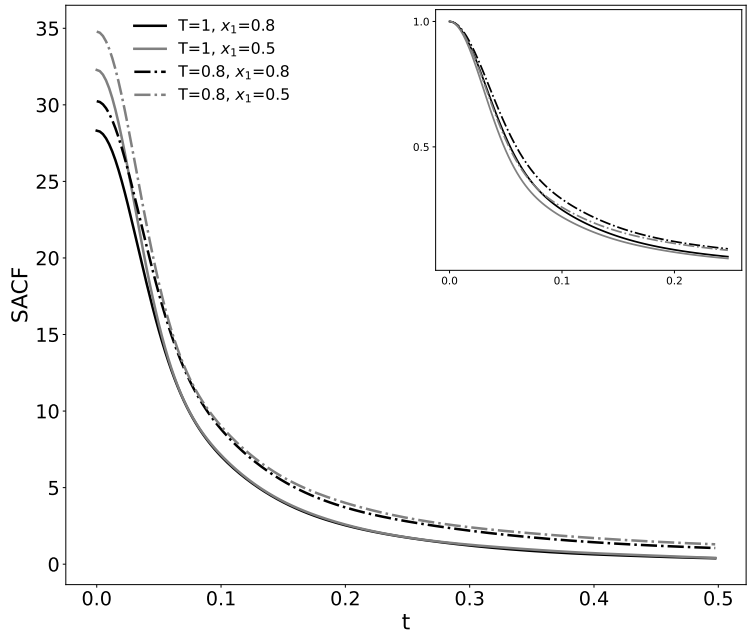


FIGURE 6.13 – Fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACF) en fonction du temps pour deux températures ($T = 1$ et $T = 0,8$) et deux compositions ($x_1 = 0,5$ et $x_1 = 0,8$), dans le cas de systèmes à masses égales, à l'état fluide. La courbes principales montre la SACF non normalisée, tandis que l'encart illustre la version normalisée.

Le tableau 6.2 présente les valeurs issues de l'ajustement des fonctions d'autocorrélation des structures (SACFs) à l'aide du modèle $f_1(t)$. Il en ressort que, de manière générale, l'augmentation du caractère répulsif du système s'accompagne d'une diminution de la densité ρ, traduisant une réduction de la compacité due aux fortes interactions répulsives interparticulaires. Par ailleurs, les paramètres caractérisant la relaxation du système, à savoir τ_1, τ_2 et β_1, décroissent également avec l'intensification des forces répulsives. Cette évolution suggère un ralentissement des processus de relaxation associés aux composantes lentes de la dynamique. En revanche, la composante rapide, représentée par le paramètre β_2, tend à augmenter.

Sur le plan dynamique, une diminution de la densité devrait théoriquement réduire les collisions entre particules. Cependant, on observe une diminution du coefficient de diffusion D, révélant un comportement contre-intuitif : malgré une densité plus faible, la mobilité des particules est réduite, ce qui souligne le rôle dominant du potentiel répulsif.

Un autre point important est que, dans un système plus répulsif, la viscosité η tend à augmenter, comme le montrent les valeurs regroupées dans le tableau 6.2. Cette augmenta-

tion de la viscosité résulte d'un équilibre complexe entre la rapidité de la décorrélation de la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACF) et l'amplitude des fluctuations initiales, représentée par C_0. Dans les systèmes à forte répulsivité, l'augmentation de l'amplitude des fluctuations initiales C_0 compense la dynamique de décorrélation plus rapide de la SACF, menant ainsi à une élévation nette de la viscosité η.

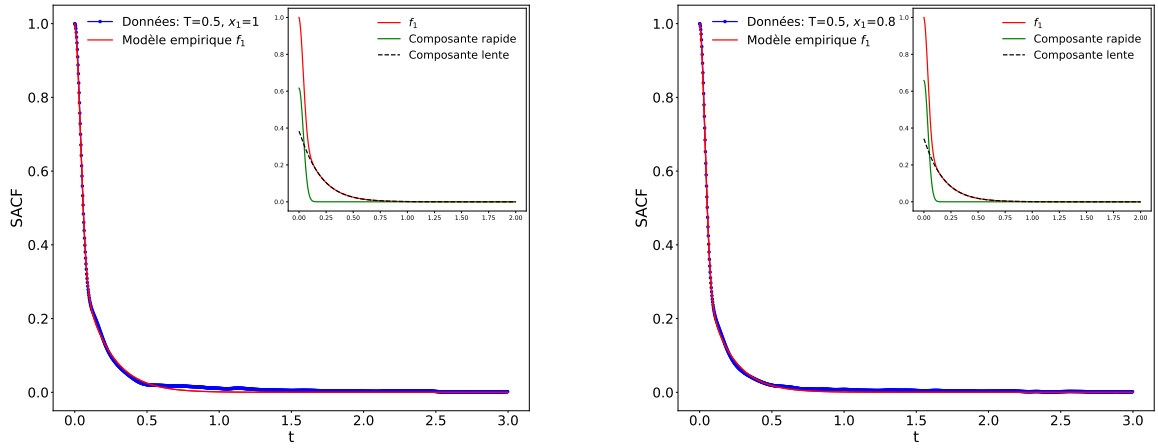
T	**x1**	m_2	ρ	**A**	τ_1	β_1	τ_2	β_2	C_0	η	R^2	**D**
1,0	1,0	m_1	0,794	0,389	0,158	1,140	0,059	1,764	26,08	2,368	0,9991	0,085
1,0	0,8	m_1	0,777	0,409	0,144	1,084	0,055	1,836	28,31	2,427	0,9989	0,083
1,0	0,5	m_1	0,761	0,413	0,132	1,042	0,049	1,905	32,28	2,562	0,9989	0,080
0,8	1,0	m_1	0,82	0,317	0,222	0,978	0,070	1,602	27,48	3,142	0,9987	0,057
0,8	0,8	m_1	0,809	0,301	0,219	0,897	0,066	1,586	30,24	3,355	0,9982	0,055
0,8	0,5	m_1	0,792	0,305	0,208	0,824	0,059	1,610	34,78	3,735	0,9979	0,050

TABLE 6.2 – Paramètres obtenus par ajustement des données de simulation au modèle empirique $f_1(t)$ pour différentes valeurs de T et x_1.

Après avoir analysé les états thermodynamiques fluides, nous étudions maintenant les états solides. Pour cela, nous utilisons le modèle empirique $f_2(t)$, qui tient compte des oscillations caractéristiques de ces régimes (équation 6.10).

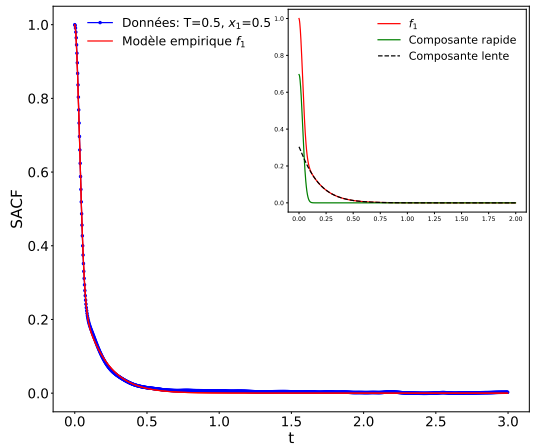
La figure 6.14 (a,b,c) montre la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACF) et son ajustement au modèle $f_2(t)$ de Guo et al. [109] (équation 6.10) en fonction du temps, pour trois compositions ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) à $T = 0{,}5$, dans la phase solide. L'ajustement au modèle f_2 conduit à une fréquence caractéristique ω proche de zéro, ce qui revient à utiliser uniquement le modèle f_1, qui fournit néanmoins un ajustement satisfaisant.

Nous observons que la composition (x_1) influence à la fois l'amplitude des fluctuations initiales (C_0) et la dynamique de relaxation. Comme le montre la figure 6.14(d), plus l'interaction moyenne entre les particules est répulsive, plus C_0 est élevée et plus la SACF décroît rapidement.

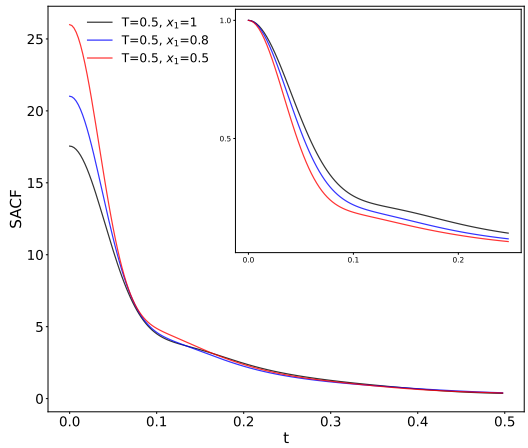


(a)

(b)



(c)



(d)

FIGURE 6.14 – Fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement en fonction du temps dans pour des systèmes à masses égales, à l'état solide. Les graphes (a), (b) et (c) présentent les SACFs normalisées correspondant respectivement aux fractions de l'espèce 1 ($x_1 = 1$, $x_1 = 0{,}8$ et $x_1 = 0{,}5$) à la température $T = 0,5$. Le graphique (d) montre la SACF non normalisée, avec l'encart illustrant la version normalisée. Il permet une comparaison directe des résultats obtenus dans les cas (a), (b) et (c).

Le tableau 6.3 présente les paramètres d'ajustement des fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACFs), obtenus à température constante $T = 0{,}5$ pour différentes fractions molaires x_1. On observe que la densité ρ diminue progressivement avec la réduction de x_1, ce qui traduit un effet d'expansion du système induit par une augmentation des interactions répulsives entre particules. Parallèlement, les temps de relaxation τ_1 et τ_2 diminuent, indiquant une accélération des processus dynamiques caractéristiques du système. L'exposant β_1 reste proche de 1, suggérant une relaxation de type quasi-exponentiel légèrement étirée, tandis que β_2 demeure constant à 2, ce qui reflète une décroissance rapide de la composante dynamique secondaire. L'amplitude A augmente avec la diminution de x_1, traduisant une contribution croissante de la composante lente à la dynamique globale. Un autre effet notable est l'augmentation significative de l'amplitude des fluctuations initiales C_0, indiquant une intensification du stress initial dans les systèmes plus répulsifs. Enfin, les valeurs élevées du coefficient de détermination R^2 (toutes supérieures à 0,996) confirment la qualité de l'ajustement du modèle empirique f_2 aux données issues des simulations.

T	**x1**	m_2	ρ	**A**	τ_1	β_1	τ_2	β_2	ω	C_0	R^2
0,5	1,0	m_1	0,914	0,617	0,195	1,069	0,056	2,000	0	17,55	0,9968
0,5	0,8	m_1	0,899	0,658	0,178	1,040	0,053	2,000	0	21,02	0,9976
0,5	0,5	m_1	0,882	0,696	0,174	1,092	0,047	2,000	0	25,99	0,9984

TABLE 6.3 – Paramètres d'ajustement des données de simulation au modèle empirique $f_2(t)$ pour $T = 0,5$ et différentes valeurs de x_1.

La figure 6.15 présente la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACF) ainsi que son ajustement par le modèle $f_2(t)$ défini en équation 6.10, pour trois compositions ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) à température, $T = 0{,}2$. Nous observons que, dans ce régime de basse température, les SACFs convergent très lentement et présentent des oscillations marquées, en particulier pour la composition pure ($x_1 = 1$), où les oscillations marquées nuisent à la qualité de l'ajustement. Les paramètres extraits des ajustements sont rassemblés dans le tableau 6.4.

Le tableau 6.4 met en évidence une diminution progressive de la densité ρ ainsi que des temps de relaxation τ_1 et τ_2 avec la réduction de x_1, ce qui suggère une expansion modérée du système et une dynamique de relaxation globalement plus rapide. L'exposant β_1 augmente jusqu'à 2 pour $x_1 = 0{,}5$, traduisant une forme de relaxation plus rapide pour la composante associée à τ_1. En revanche, β_2 reste inférieur à 1, ce qui implique une décroissance étalée de la contribution liée à τ_2. L'augmentation du paramètre C_0 reflète une intensité croissante des

fluctuations initiales. Ces résultats suggèrent que, si le modèle $f_2(t)$ reproduit les tendances générales, des écarts persistent dans les cas où les SACFs présentent une forte composante oscillatoire.

T	**x1**	m_2	ρ	**A**	τ_1	β_1	τ_2	β_2	ω	C_0	R^2
0,2	1,0	m_1	0,969	0,218	0,113	0,727	0,716	0,595	7,269	9,21	0,9685
0,2	0,8	m_1	0,954	0,126	0,068	1,565	0,372	0,452	0,124	14,08	0,9906
0,2	0,5	m_1	0,936	0,249	0,054	2,000	0,159	0,736	0,125	20,27	0,9935

TABLE 6.4 – Paramètres d'ajustement des données de simulation au modèle empirique $f_2(t)$ pour $T = 0,2$ et différentes valeurs de x_1.

Par la suite, pour les propriétés viscoélastiques de l'état solide, nous nous focaliserons sur le solide à $T = 0,5$, par ce que le solide à $T = 0,2$ n'est pas bien ajusté par le modèle empirique de la SACF.

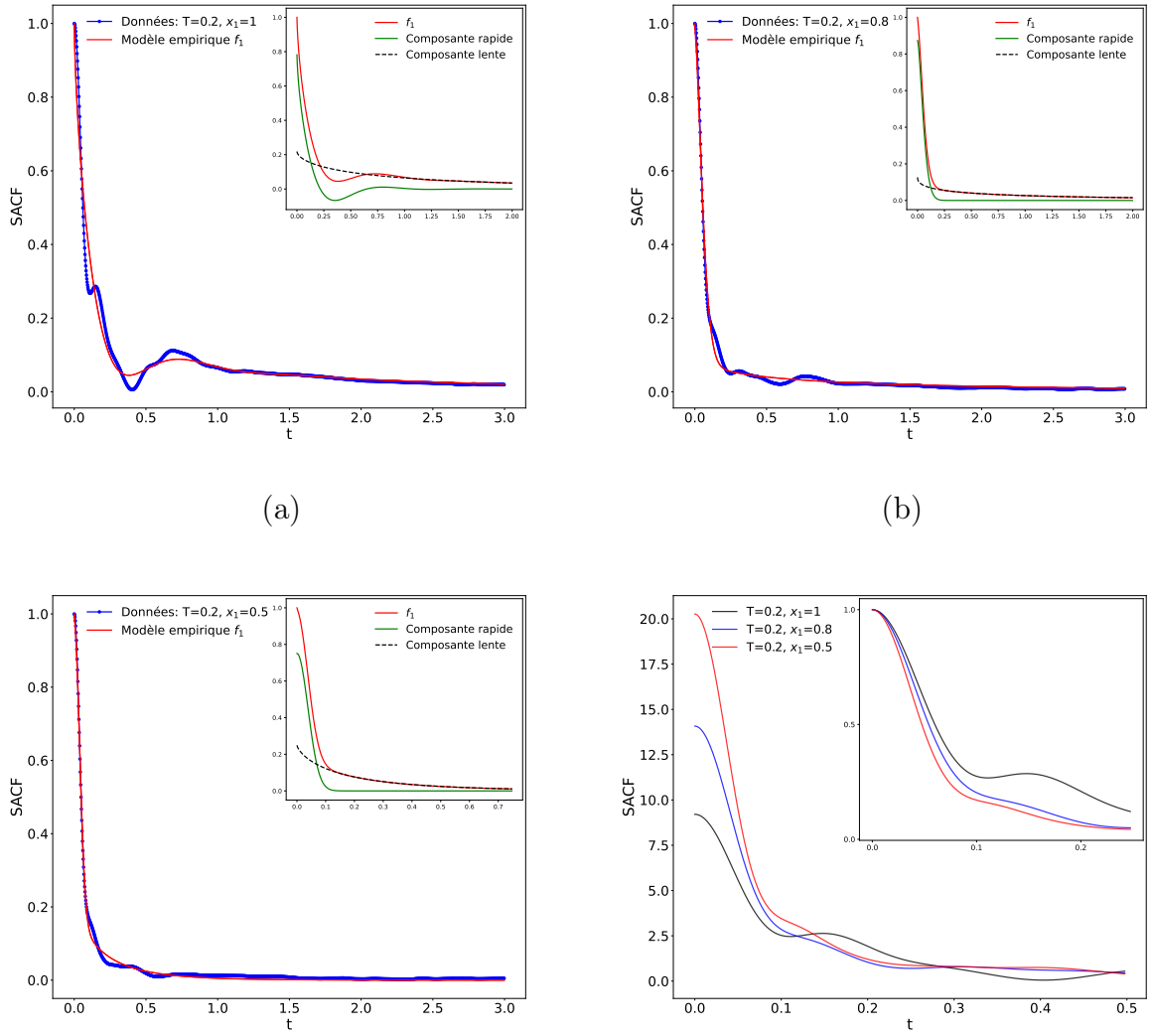


FIGURE 6.15 – Fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement en fonction du temps dans pour des systèmes à masses égales, à l'état solide. Les graphes (a), (b) et (c) présentent les SACFs normalisées correspondant respectivement aux fractions de l'espèce 1 ($x_1 = 1$, $x_1 = 0{,}8$ et $x_1 = 0{,}5$), à la température $T = 0,2$. Le graphique (d) montre la SACF non normalisée, avec l'encart illustrant la version normalisée. Il permet une comparaison directe des résultats obtenus dans les cas (a), (b) et (c).

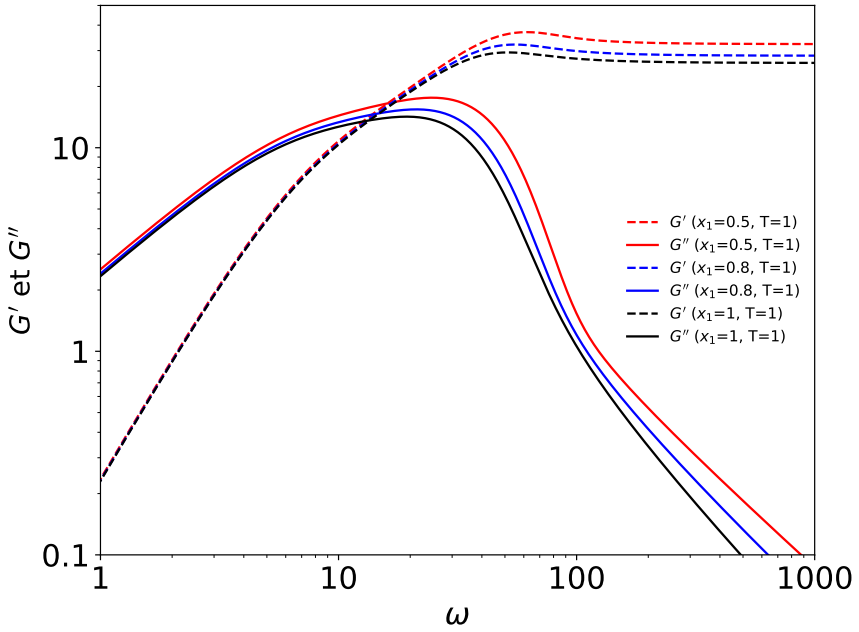
6.4.5 Calcul des modules dynamiques et de la viscosité dynamique

Après avoir analysé les fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement et extrait les paramètres caractéristiques à l'aide des modèles empiriques (équation 6.9, équation 6.10), nous poursuivons par l'étude des modules viscoélastiques dynamiques.

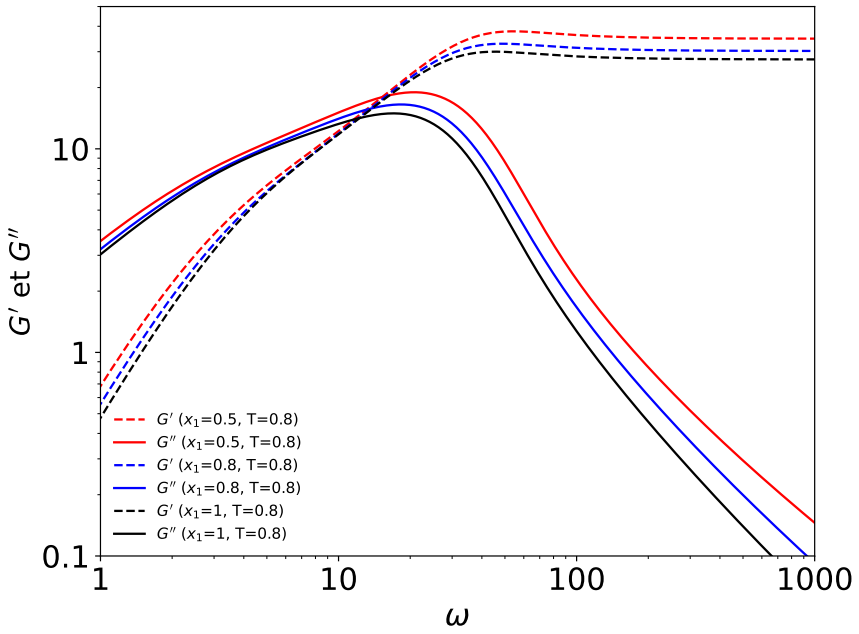
Le comportement viscoélastique du système binaire est ainsi examiné à travers l'évolution des modules dynamiques pour trois compositions ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) et trois températures : $T = 1$, $T = 0{,}8$ et $T = 0{,}5$, comme illustré dans la figure 6.16 et la figure 6.17. Dans ces figures, les courbes pleines correspondent au module visqueux G'', tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique G'.

Pour les systèmes binaires fluides ($T = 1$ et $T = 0{,}8$), l'élasticité domine aux hautes fréquences ω, tandis qu'aux basses fréquences, la viscosité prédomine. Lorsque les interactions interparticulaires deviennent plus répulsives, les modules visqueux et élastiques augmentent, signe d'une structure locale plus rigide. Par conséquent, la fréquence de croisement ω_C, qui marque le passage du comportement visqueux au comportement élastique, se décale vers des valeurs plus élevées. Cela traduit le fait que, dans un système plus structuré, il faut des oscillations plus rapides pour que l'élasticité prédomine, reflétant la rigidité accrue du réseau de particules.

À $T = 0{,}8$, les modules visqueux G'' et élastiques G' dans le régime de basses fréquences, correspondant à une réponse dominée par la dissipation, sont plus élevés qu'à $T = 1$. Cette augmentation reflète une viscosité accrue due à une mobilité plus faible des particules à température réduite. En revanche, dans le régime de hautes fréquences, où la réponse est dominée par les effets élastiques, les valeurs de G' et G'' sont proches pour les deux températures. Cela suggère que les processus rapides, associés à la dynamique locale des particules, sont peu sensibles à une variation modérée de la température entre $T = 0{,}8$ et $T = 1$. Enfin, l'effet de la composition sur les modules dynamiques s'amplifie à basse température, traduisant une dépendance renforcée de la réponse viscoélastique aux interactions inter-espèces dans ce régime.



(a)



(b)

FIGURE 6.16 – Les modules dynamiques G' et G'' en fonction de la fréquence pour trois composition du système binaire (($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) et deux températures ($T = 1$ et $T = 0,8$) à masses égales. Les courbes pleines correspondent au module visqueux G'', tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique G'. a) $T = 1$. b) $T = 0,8$.

Quant au système solide, $T = 0,5$, dans l'ensemble des cas, nous observons une prédominance nette du comportement élastique sur le visqueux, caractéristique d'un régime solide.

Par ailleurs, il apparaît que la composante répulsive du système influence fortement la réponse mécanique : plus la proportion de particules répulsives est élevée, plus les modules dynamiques sont importants.

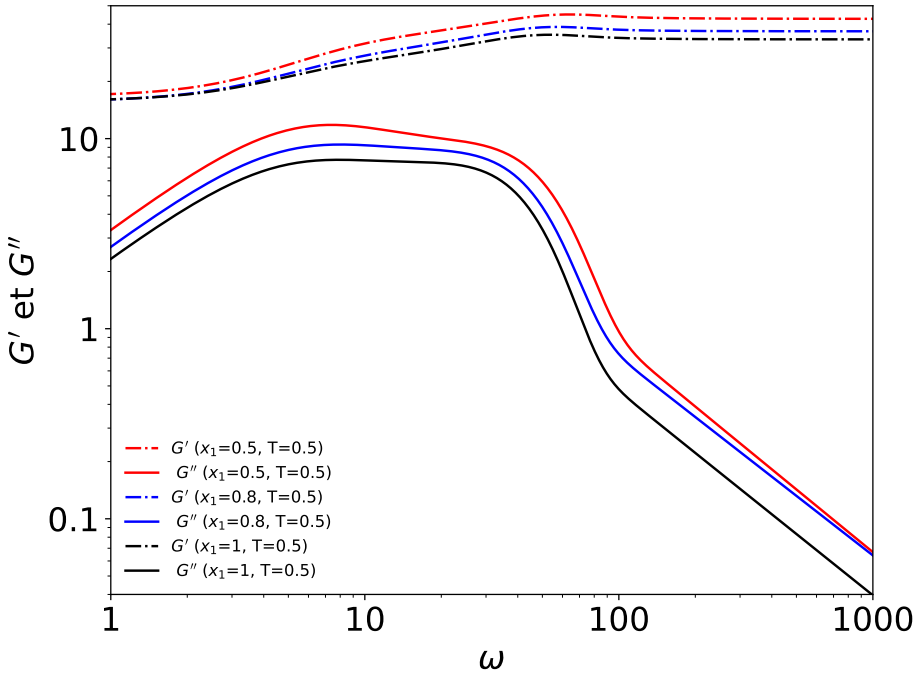


FIGURE 6.17 – Modules dynamiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la fréquence, pour trois compositions du système binaire ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) à la température $T = 0,5$ à masses égales. Les courbes pleines correspondent au module visqueux G'', tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique G'.

L'analyse est complétée par l'étude de la viscosité dynamique, afin de mieux comprendre le comportement visqueux des systèmes étudiés.

Les figure 6.18 et figure 6.19 illustrent l'évolution de la viscosité dynamique, $\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega$ en fonction de la fréquence ω pour trois compositions du système binaire ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) à trois températures distinctes, $T = 0,5$, $T = 0,8$ et $T = 1$. Nous observons que la viscosité dynamique reste relativement constante jusqu'à $\omega \sim 1$, puis décroît rapidement au-delà de cette valeur. Cette décroissance s'explique directement par la relation $\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega$. À basse fréquence, $G''(\omega)$ croît assez linéairement avec ω, ce qui conduit à une viscosité dynamique constante. Au-delà d'une fréquence caractéristique ($\omega > 10$), $G''(\omega)$ décroît rapidement : cela traduit une forte réduction de la dissipation. Dans ce régime, la

réponse du système est essentiellement élastique.

Par ailleurs, l'augmentation de la répulsivité du système renforce les contraintes internes et limite la mobilité des particules, ce qui se traduit par une élévation de la viscosité dynamique, ce qui assez marque dans le système solide (T=0,5). Ce comportement illustre la contribution croissante des interactions répulsives à la dissipation d'énergie suite aux sollicitations périodiques.

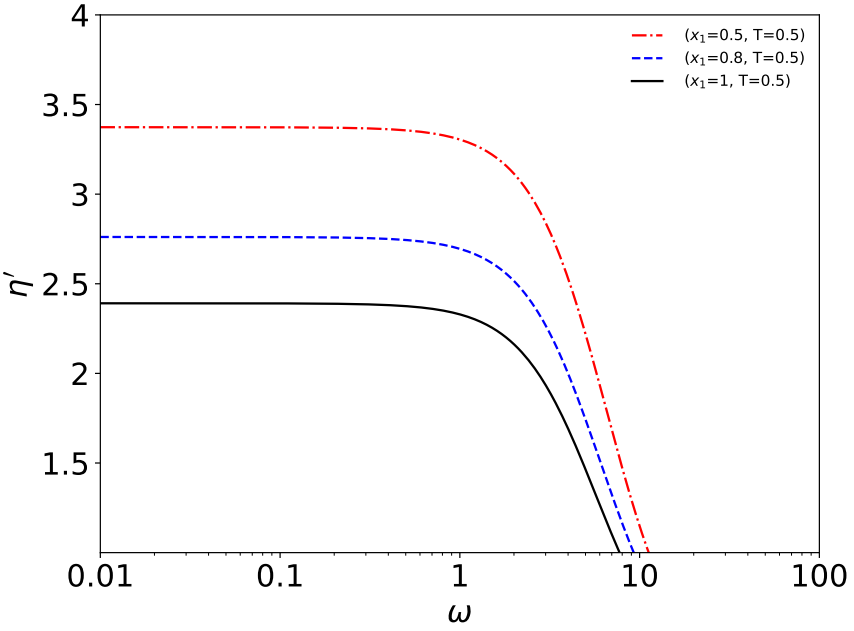
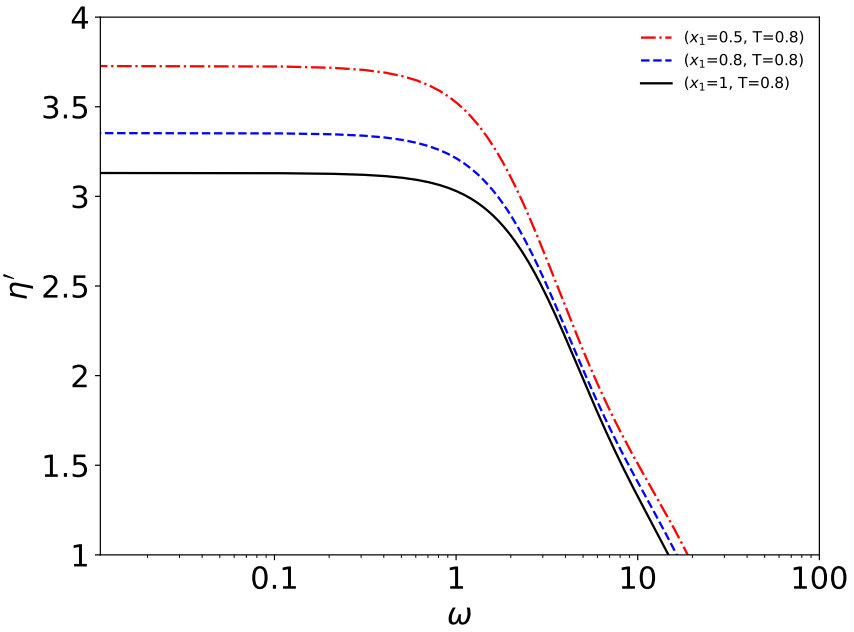
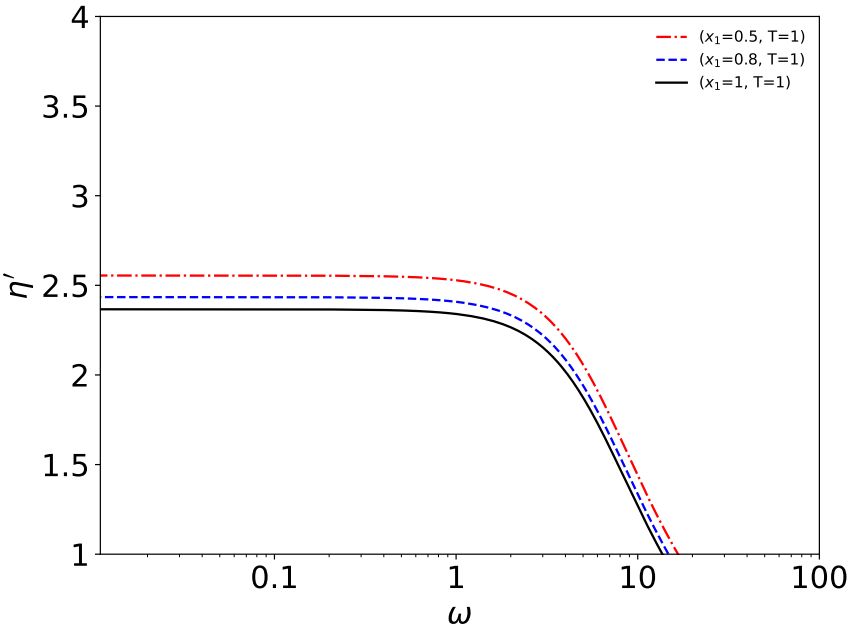


FIGURE 6.18 – Viscosité dynamique $\eta'(\omega)$ en fonction de la fréquence ω pour trois compositions du système binaire ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) à $T = 0,5$ (état solide) à massses égales.



(a)



(b)

FIGURE 6.19 – Viscosité dynamique $\eta'(\omega)$ en fonction de la fréquence ω pour trois compositions du système binaire à masses égales ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5). (a) $T = 0,8$. (b) $T = 1$.

En comparant les deux états fluides à $T = 1$ et $T = 0,8$, nous observons que la viscosité

dynamique augmente à mesure que la température diminue. Cette évolution est cohérente avec le comportement attendu des fluides : une baisse de température réduit l'agitation thermique, comme en témoignent les valeurs du coefficient de diffusion D, ce qui favorise les interactions entre particules et ralentit leur mouvement, augmentant ainsi la résistance à l'écoulement. Le système devient donc progressivement plus visqueux en se refroidissant, tout en conservant ses propriétés fluides, comme l'illustrent les valeurs de la viscosité η regroupées dans le tableau 6.5.

Dans le cas de l'état solide à $T = 0{,}5$, nous constatons que la viscosité dynamique, bien qu'inférieure à celle du fluide refroidi ($T = 0{,}8$), reste non négligeable. Cela peut paraître contre-intuitif, car le comportement d'un solide est généralement dominé par l'élasticité. Cependant, ce solide présente une certaine dissipation, probablement due à une température encore relativement élevée. Cet effet, attribuable à la contribution des fluctuations des contraintes μ_F, dont les valeurs restent significatives, comme le montre également le tableau 6.5, explique la persistance d'un comportement visqueux dans un matériau pourtant essentiellement élastique. Nous observons également une augmentation des propriétés statiques telles que le paramètre C_0, le module d'équilibre G_{eq}, ainsi que le module de cisaillement affine μ_A. Les temps caractéristiques viscoélastiques, le temps de Maxwell $\tau_M = \eta/\mu_A$ et le temps de croisement τ_C (défini par $G'(\omega) = G''(\omega)$), diminuent lorsque les interactions entre particules deviennent plus répulsives. Autrement dit, dans ces systèmes plus répulsifs, les contraintes se relaxent plus rapidement : la transition du régime visqueux vers le régime élastique intervient à des temps plus courts, ce qui correspond à des fréquences de croisement ω_C plus élevées.

T	x_1	m_2	C_0	η	**D**	G_{eq}	μ_A	μ_F	τ_M	τ_C
1,0	1,0	m_1	26,08	2,368	0,085	-0,05	26,115	26,165	0,0907	0,074
1,0	0,8	m_1	28,31	2,427	0,083	0,064	28,458	28,394	0,0853	0,069
1,0	0,5	m_1	32,28	2,562	0,080	0,790	32,640	31,849	0,0785	0,062
0,8	1,0	m_1	27,48	3,142	0,057	0,112	27,241	27,129	0,1153	0,081
0,8	0,8	m_1	30,24	3,355	0,055	$-0,474$	30,062	30,526	0,1116	0,073
0,8	0,5	m_1	34,78	3,735	0,050	0,003	34,593	34,590	0,1080	0,066
0,5	1,0	m_1	17,55	-	-	15,502	33,093	17,591	-	-
0,5	0,8	m_1	21,02	-	-	15,551	36,623	21,072	-	-
0,5	0,5	m_1	25,99	-	-	16,751	42,907	26,156	-	-

TABLE 6.5 – Paramètres des propriétés viscoélastiques et dynamique des systèmes à différente température (T) et fraction (x_1) d'espèce.

Jusqu'à présent, l'analyse a porté sur l'impact de l'asymétrie de répulsivité, définie comme

la différence d'intensité entre les interactions interparticulaires selon les paires d'espèces. Cette asymétrie, introduite via le potentiel interparticulaire, a montré des effets significatifs sur les propriétés structurelles, dynamiques, thermodynamiques et viscoélastiques du système.

Dans la suite, cette étude est enrichie par l'introduction d'une seconde asymétrie : une différence de masse entre les deux espèces. La masse de l'espèce 2 est fixée au double de celle de l'espèce 1, reflétant ainsi la nature des doublets, constitués de deux particules de masse identique. Ce choix de rapport de masse permet de représenter fidèlement une situation où une espèce correspond à un doublet et l'autre à une particule isolée. Cette modification offre la possibilité d'examiner l'effet de l'inertie sur la dynamique et la relaxation du système, en complément de l'asymétrie d'interaction.

L'objectif est d'analyser l'influence conjointe de ces deux sources d'asymétrie, interactionnelle et inertielle, sur les propriétés précédemment étudiées, et d'identifier les éventuels effets couplés ou synergiques qu'elles pourraient induire.

6.5 Système binaire avec des particules de masses différentes

Dans cette section, nous étudions un système binaire, tel que défini précédemment, à la différence que les deux types de particules possèdent désormais des masses distinctes. Plus précisément, les paramètres du système sont les suivants : $\varepsilon_{11} = 1$, $\varepsilon_{12} = 2$, $\varepsilon_{22} = 4$, $m_1 = 1$, $m_2 = 2$, $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$, et $k_B = 1$. Ainsi, les particules de type 2 sont deux fois plus massives que celles de type 1, tandis que les tailles et les échelles d'interaction sont conservées. Cette configuration permet d'examiner l'influence de l'asymétrie de masse sur les propriétés thermodynamiques, dynamiques et structurales du système.

6.5.1 Transition de phase

La figure 6.20 présente l'évolution de la densité en fonction de la température pour deux configurations : l'une avec des masses égales ($m_1 = m_2 = 1$) et l'autre avec une dissymétrie de masse ($m_2 = 2m_1 = 2$). Chaque configuration est étudiée pour deux compositions : ($x_1 = 0,8$ et 0,5). Le premier constat est que, pour une phase donnée, la variation de la masse n'affecte pas la densité. Le deuxième constat est un léger décalage de la température de transition vers des valeurs plus élevées dans le cas où $m_2 = m_1$ pour $x_1 = 0,5$. Étant donné que les potentiels d'interaction sont indépendants des masses, nous nous attendons à

ce que la thermodynamique ne soit pas affectée. Ce léger décalage pourrait être attribué aux effets de taille finie de la boîte de simulation. En effet, un nombre limité de particules dans la boîte peut induire de petites fluctuations statistiques et modifier légèrement la localisation des transitions de phase [117].

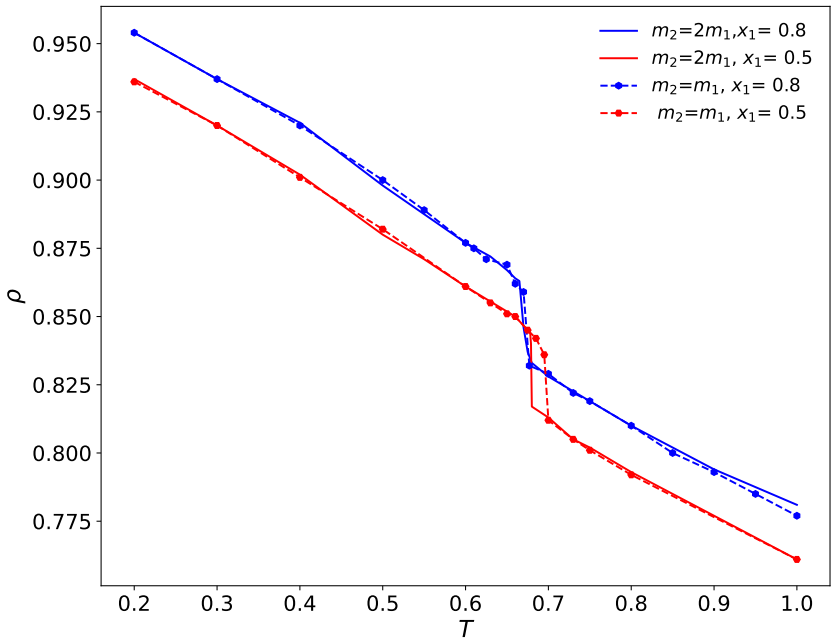


FIGURE 6.20 – Évolution de la densité en fonction de la température pour deux compositions ($x_1 = 0,5$ et 0,8) et deux rapports de masse : $m_1/m_2 = 1$ et $m_2/m_1 = 2$ à pression $P = 6$. Les courbes pointillées correspondent au cas $m_1 = m_2$, tandis que les courbes pleines représentent le cas $m_2 = 2m_1$.

6.5.2 Analyse structurale

En suite, nous étudions la structuration des deux systèmes à travers leur fonction de distribution radiale.

La figure 6.21.a représente la fonction de distribution radiale $g(r)$ pour deux configurations : $m_1 = m_2 = 1$ et $m_2 = 2m_1 = 2$, à température $T = 0,2$ et fraction de l'espèce 1, $x_1 = 0,5$. Les profils de $g(r)$ coïncident presque parfaitement, indiquant que la structure locale du système est insensible au rapport de masse. Cela s'explique par le fait que $g(r)$ est une grandeur d'équilibre statique, déterminée uniquement par les interactions inter-particulaires ainsi que par les conditions thermodynamiques (telles que la température T et la pression

P). Par conséquent, comme attendu, elle est indépendante de la masse.

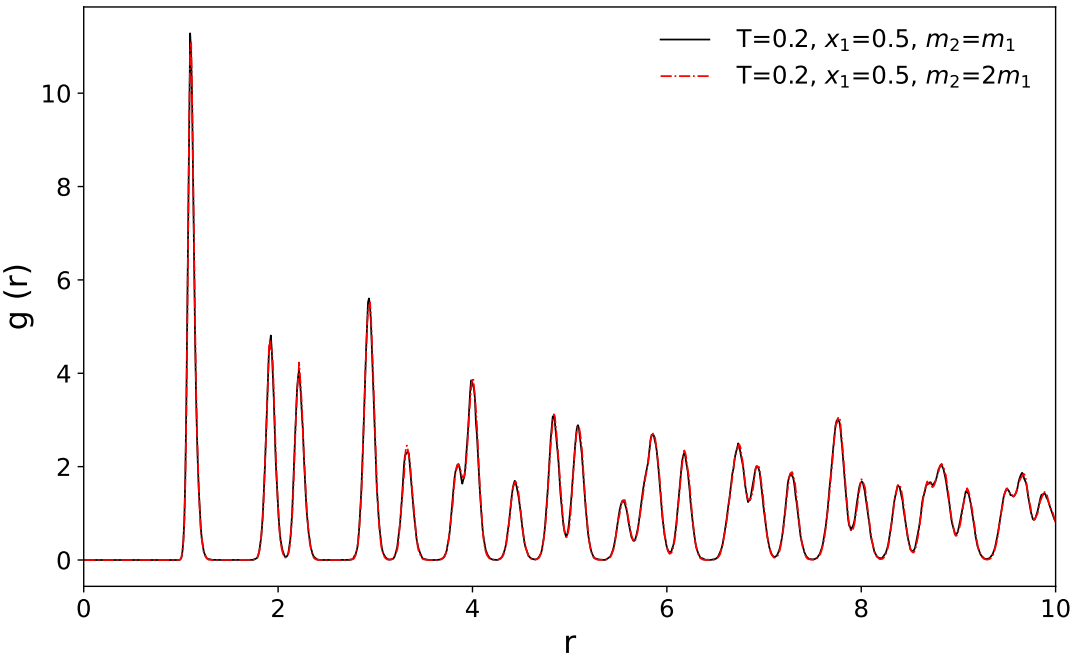


FIGURE 6.21 – Fonction de distribution radiale en fonction de la distance r à pression $P = 6$, température $T = 0,2$ et composition ($x_1 = 0,5$) pour chaque espèce. La courbe en ligne pointillée rouge correspond au cas $m_2 = 2m_1$, tandis que la courbe en ligne pointillé noire représente le cas $m_2 = m_1$.

6.5.3 Analyse de la dynamique

Contrairement aux propriétes statiques, la dynamique est sensible à la masse. Pour étudier cet effet, le déplacement quadratique moyen (MSD) dans les deux cas est calculé et comparé.

La figure 6.22 présente l'évolution du déplacement quadratique moyen (MSD) du type 1 en fonction du temps à $T = 1$, pour deux compositions ($x_1 = 0,8$ et $0,5$), dans les cas $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$. Les courbes associées au cas $m_2 = 2m_1$, tracées en pointillés, présentent une pente plus faible, ce qui traduit une mobilité réduite. Cette diminution s'explique par l'inertie accrue des particules du type 2 plus massives, qui affectent la dynamique du type 1. L'encart de la figure 6.22 met en évidence le comportement aux temps courts, dominé par le régime balistique. Dans cette région, les courbes des différents systèmes sont quasiment superposées, indiquant une dynamique initiale similaire. Ce comportement est attendu pour le régime balistique du type 1.

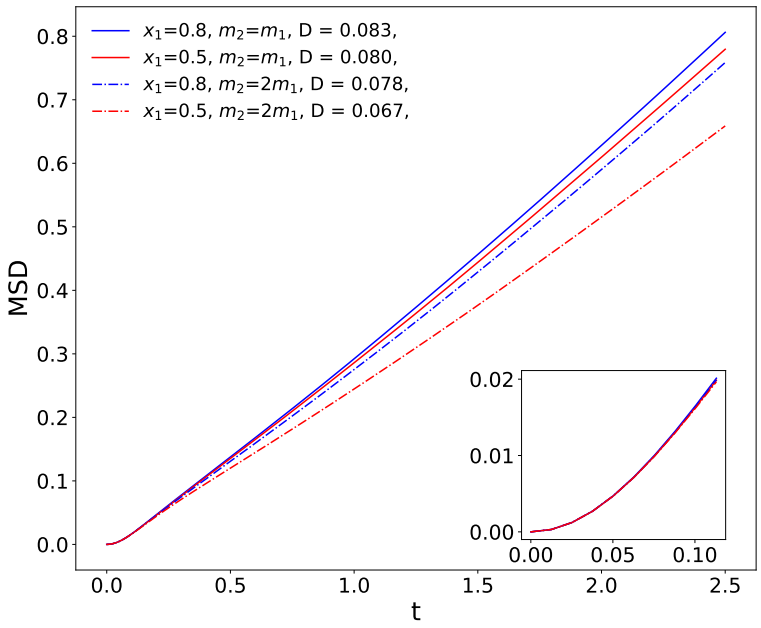


FIGURE 6.22 – Déplacement quadratique moyen (MSD) du type 1 en fonction du temps pour deux compositions et deux rapports de masse à pression P=6. Les courbes bleues représentent une fraction de particules du type 1 de 0,8, tandis que les courbes rouges correspondent à 0,5. Les lignes pleines indiquent un rapport de masse $m_1 = m_2$, alors que les lignes pointillées correspondent au cas $m_1 = 2m_2$. L'encart illustre la dynamique aux temps courts. La température, $T = 1$.

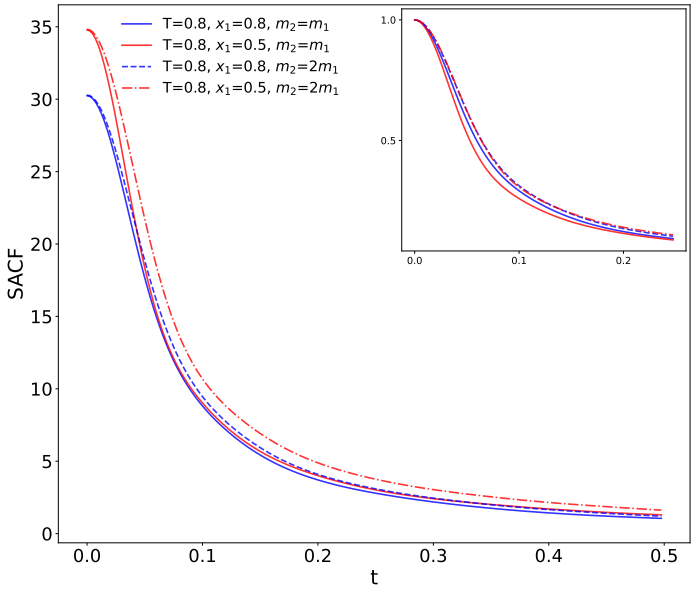
Nos résultats montrent que la présence de particules du type 2, dont la masse est doublée ($m_2 = 2m_1$), exerce une influence notable sur la dynamique des particules du type 1, en particulier aux temps longs. Ainsi, le coefficient de diffusion D passe de 0,083 à 0,078 pour $x_1 = 0,8$, et de 0,080 à 0,067 pour $x_1 = 0,5$ entre $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$.

6.5.4 Fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement

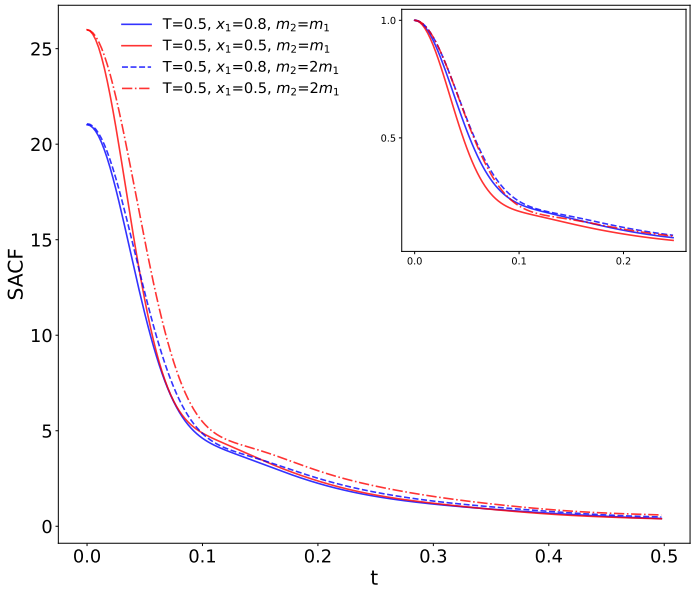
Après avoir étudié l'influence conjointe de l'asymétrie de masse et de celle du potentiel d'interaction sur les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques, nous nous intéressons à présent à leur impact sur les propriétés viscoélastiques du système. Cette section est consacrée à l'analyse des fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement, tandis que la section suivante portera sur l'étude des modules dynamiques.

La figure 6.23 illustre les SACFs en fonction du temps pour les deux cas étudiés. Nous observons que les SACFs dépendent de la masse des particules. Dans le cas où $m_2 = 2m_1$

(système plus lourd), la convergence est plus lente. L'effet est plus marqué lorsque la fraction des particules du type 2 devient plus importante. La dépendance de la fonction d'autocorrélation des contraintes (SACF) à la masse des particules peut être expliquée par la dynamique inertielle du système. En effet, les particules plus lourdes ($m_2 = 2m_1$) possèdent une plus grande inertie, ce qui ralentit leurs accélérations et réduit la fréquence des collisions et réarrangements locaux. Par conséquent, les fluctuations microscopiques des contraintes, qui résultent de ces mouvements et interactions, se relaxent plus lentement, allongeant ainsi le temps caractéristique de décroissance de la SACF.



(a)



(b)

FIGURE 6.23 – Fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement normalisée en fonction du temps, pour deux compositions ($x_1 = 0,5$ et 0,8) et deux températures ($T = 0,5$ et $T = 0,8$). Les courbes pleines correspondent au cas $m_2 = m_1$, tandis que les courbes pointillées représentent le cas $m_2 = 2m_1$. a) T=0,8. b) T=0,5.

Le tableau 6.6 illustre l'effet de la masse m_2 sur la dynamique du système, déterminée à partir de l'ajustement des fonctions SACF avec la fonction double-KWW (équation 6.9) pour $T = 0,8$ et avec le modèle double-KWW étendu par un terme oscillatoire (équation 6.10) pour $T = 0,5$.

Lorsque m_2 est doublée ($m_2 = 2m_1$), les temps caractéristiques τ_1 et τ_2, ainsi que les exposants de relaxation β_1 et β_2, augmentent systématiquement pour tous les couples (T, x_1) étudiés. Par exemple, à $T = 0{,}8$ et $x_1 = 0{,}5$, τ_1 passe de 0,208 à 0,255 et τ_2 de 0,059 à 0,071, tandis que β_1 et β_2 augmentent légèrement. Cette évolution reflète un ralentissement des processus de relaxation, associé à une viscosité accrue. Le paramètre A, qui représente la contribution relative de chaque composante dans la fonction de relaxation, reste quasiment constant, ce qui suggère que la structure des mécanismes de relaxation n'est pas altérée par l'augmentation de la masse. De même, C_0, correspondant à la valeur initiale de la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACF), varie peu avec la masse, indiquant que l'intensité des fluctuations instantanées de contrainte est essentiellement indépendante de l'inertie. Les valeurs élevées de R^2 (supérieures à 0,997) confirment la qualité des ajustements. L'ensemble de ces observations montre que l'augmentation de la masse inertielle ralentit significativement la dynamique du système (via l'allongement des temps de relaxation), sans modifier ni la structure des processus de relaxation, ni l'intensité initiale des fluctuations de contrainte.

T	x_1	m_2	ρ	**A**	τ_1	β_1	τ_2	β_2	ω	**C0**	R^2
0,8	0,8	m_1	0,809	0,301	0,219	0,897	0,066	1,586	-	30,24	0,9982
0,8	0,5	m_1	0,792	0,305	0,208	0,824	0,059	1,610	-	34,78	0,9979
0,5	0,8	m_1	0,899	0,658	0,178	1,040	0,053	2,000	0	21,02	0,9976
0,5	0,5	m_1	0,882	0,696	0,174	1,092	0,047	2,000	0	25,99	0,9984
0,8	0,8	$2m_1$	0,809	0,308	0,235	0,908	0,070	1,634	-	30,28	0,9985
0,8	0,5	$2m_1$	0,792	0,299	0,255	0,826	0,071	1,661	-	34,83	0,9977
0,5	0,8	$2m_1$	0,899	0,674	0,197	1,002	0,059	2,000	0	21,07	0,997
0,5	0,5	$2m_1$	0,882	0,724	0,215	1,078	0,058	2,000	0	25,99	0,9985

TABLE 6.6 – Paramètres obtenus par ajustement des données de simulation aux modèles empiriques pour différentes valeurs de T, x_1 et *masse*.

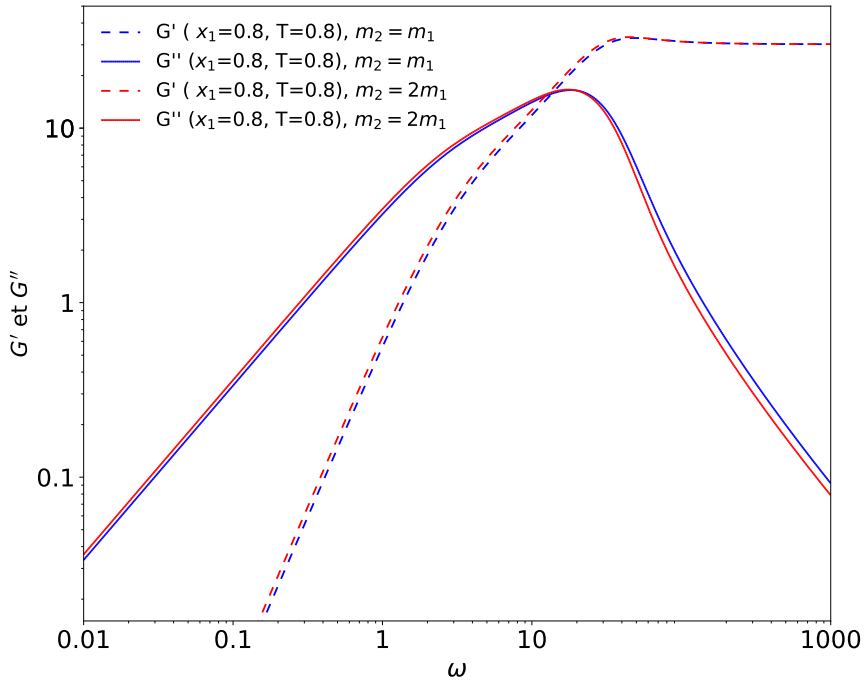
6.5.5 Analyse des modules dynamiques et de la viscosité dynamique

A présent, nous étudions les modules dynamiques. La figure 6.24 présente les modules dynamiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ pour deux compositions ($x_1 = 0,5$ et 0,8) à température $T = 0{,}8$,

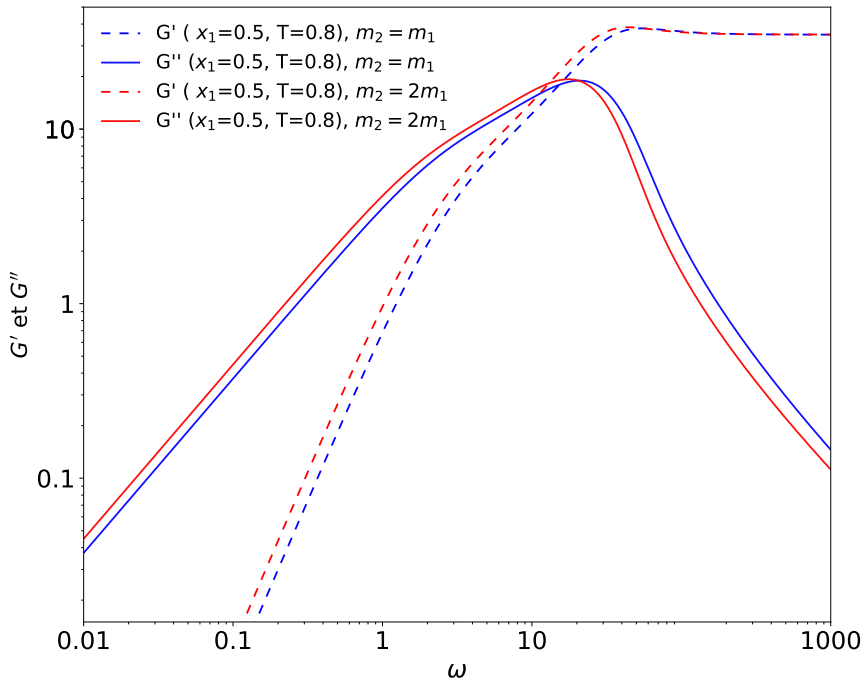
en comparant les cas $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$. Les courbes pleines correspondent au module visqueux $G''(\omega)$, tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique $G'(\omega)$.

Nous observons que, comme attendu pour un liquide, le comportement visqueux domine à basse fréquence, tandis que le comportement élastique prend le dessus à haute fréquence. Aux basses fréquences, G'' est plus élevé dans le cas $m_2 = 2m_1$, traduisant une dissipation accrue liée à l'inertie plus importante des particules lourdes. À l'inverse, à haute fréquence, G'' devient plus faible pour ce même cas, ce qui reflète une dissipation moins efficace à haute fréquence, les particules n'ayant plus le temps de réorganiser leurs positions pour relâcher les contraintes. Dans ce régime rapide, la réponse devient essentiellement élastique ($G' > G''$). Concernant le module élastique G', le cas $m_2 = 2m_1$ présente une réponse légèrement plus rigide à basse fréquence. Toutefois, pour les deux rapports de masse, G' converge vers un plateau commun à haute fréquence, illustrant une rigidité comparable dans le régime affine, où les particules suivent la déformation imposée sans réarrangement significatif.

Un autre paramètre significatif est le temps de croisement τ_C, défini par $G' = G''$, qui est plus long pour le système le plus massif. Cela reflète une dynamique plus lente, où la transition vers un comportement élastique intervient plus tard, et la dissipation visqueuse prédomine sur une plage temporelle étendue.



(a)



(b)

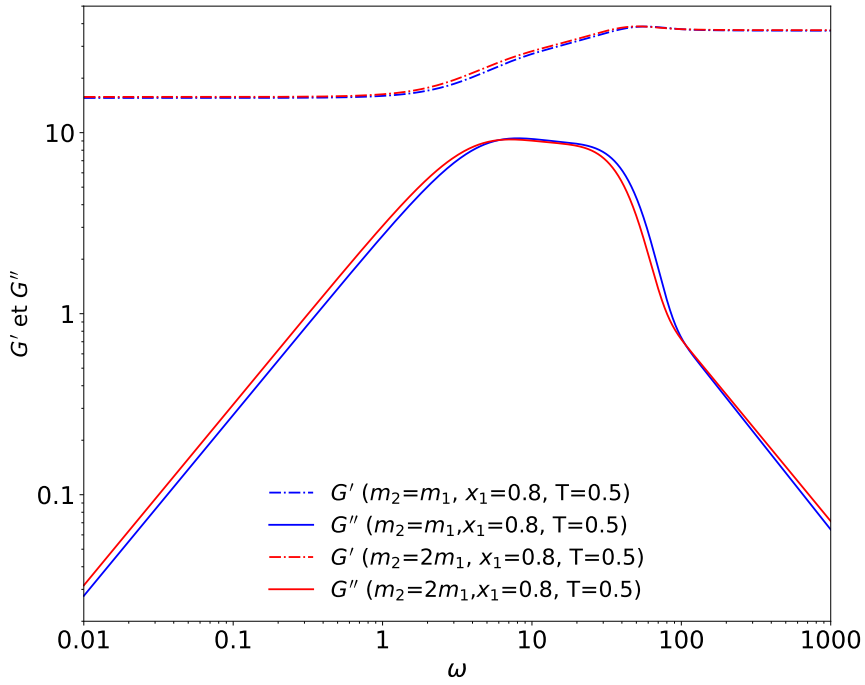
FIGURE 6.24 – Les modules dynamiques en fonction de la fréquence sont représentés pour deux compositions ($x_1 = 0,5$ et 0,8) à $T = 0,8$, pour deux valeurs de masses : $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$. Les courbes pleines correspondent au module visqueux G'', tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique G'. (a) $x_1 = 0,8$. (b) $x_1 = 0,5$.

La figure 6.25 présente les modules dynamiques pour deux compositions ($x_1 = 0,5$ et 0,8) à la température $T = 0{,}5$, en comparant les cas $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$. Le système est un solide cristallin à cette température. Par conséquent, nous avons $G' > G''$ pour toutes les fréquences. Les courbes pleines correspondent au module visqueux G'', tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique G'. Tout d'abord, nous voyons que l'effet des masses est faible pour $x_1 = 0,8$, et plus visible pour $x_1 = 0,5$. Nous observons aussi qu'à basse fréquence, le module visqueux est plus élevé dans le cas $m_2 = 2m_1$, indiquant une dissipation plus importante liée à la masse accrue des particules. En revanche, à haute fréquence, G'' devient moins significatif. Pour le module élastique, le cas $m_2 = 2m_1$ affiche des valeurs légèrement inférieures à des fréquences intermédiaires, suggérant une rigidité dynamique réduite dans cette gamme de fréquences. Pour $\omega < 1$ et $\omega > 100$, G' est indépendant des masse, car dans un cas, nous avons $G' = G_{eq}$, et dans l'autre cas $G' = \mu_A$, qui sont des grandeurs caractéristiques, indépendantes de la différence des masses.

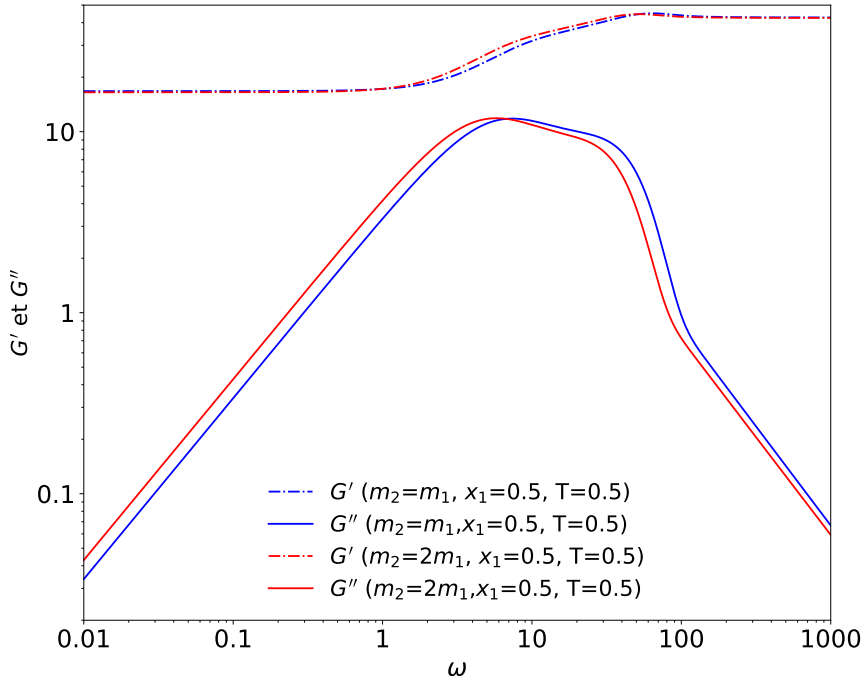
Le tableau 6.7 présente les paramètres des propriétés statiques et dynamiques pour les deux masses de l'espèce 2. Pour chaque couple (T, x_1), l'augmentation de la masse de l'espèce 2, de m_1 à $2m_1$, n'affecte pas les propriétés statiques telles que la densité ρ, le paramètre structural C_0, ni les modules μ_A et μ_F, qui restent globalement constants à l'intérieur des fluctuations statistiques. En revanche, les propriétés dynamiques sont systématiquement modifiées. On observe une augmentation de la viscosité η, une diminution du coefficient de diffusion D, ainsi qu'un allongement des temps caractéristiques de relaxation τ_M et τ_C, traduisant un ralentissement global de la dynamique.

T	x_1	m_2	ρ	C_0	η	**D**	G_{eq}	μ_A	μ_F	τ_M	τ_C
0,8	1,0	m_1	0,820	27,48	3,142	0,057	0,112	27,241	27,129	0,1153	0,081
0,8	0,8	m_1	0,809	30,24	3,355	0,055	$-0,474$	30,062	30,526	0,1116	0,073
0,8	0,5	m_1	0,792	34,78	3,735	0,050	0,003	34,593	34,590	0,1080	0,066
0,5	1,0	m_1	0,914	17,55	-	-	15,502	33,093	17,591	-	-
0,5	0,8	m_1	0,899	21,02	-	-	15,551	36,623	21,072	-	-
0,5	0,5	m_1	0,882	25,99	-	-	16,751	42,907	26,156	-	-
0,8	0,8	$2m_1$	0,809	30,28	3,618	0,050	0,291	30,429	30,138	0,1189	0,079
0,8	0,5	$2m_1$	0,792	34,83	4,489	0,042	0,421	34,848	34,428	0,1288	0,077
0,5	0,8	$2m_1$	0,899	21,00	-	-	15,754	36,811	21,058	-	-
0,5	0,5	$2m_1$	0,882	25,99	-	-	16,497	42,470	25,973	-	-

TABLE 6.7 – Paramètres des propriétés statiques et dynamiques pour différentes masses de l'espèce 2, illustrant l'effet de l'asymétrie de masse.



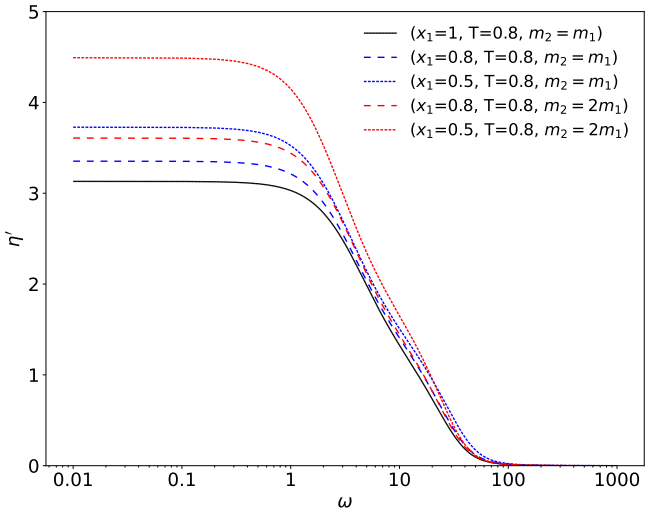
(a)



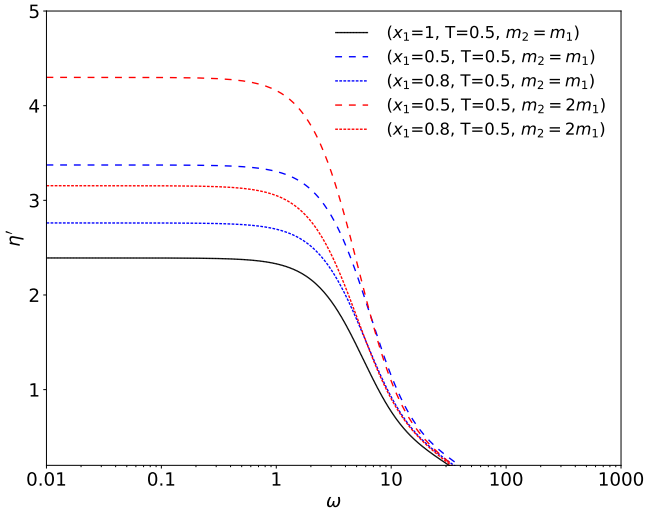
(b)

FIGURE 6.25 – Les modules dynamiques en fonction de la fréquence sont représentés pour deux compositions ($x_1 = 0,5$, 0,8) à $T = 0,5$, pour deux valeurs de masses : $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$. Les courbes pleines correspondent au module visqueux G'', tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique G'. a) $x_1 = 0,8$. b) $x_1 = 0,5$.

La figure 6.26 présente l'évolution de la viscosité dynamique $\eta'(\omega)$ en fonction de ω pour trois compositions ($x_1 = 0,5$, 0,8 et 1) à $T = 0,8$ et $T = 0,5$, en comparant les cas $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$. Nous observons que, pour les deux états, et à basse fréquence $\omega < 10$, l'effet de m_2 est important, ceci d'autant que x_1 est petit. Comme C_0 ne change pas selon m_2, cet effet provient de la relaxation plus lente de la SACF pour $m_2 = 2m_1$, qui donne $\eta'(\omega)_{m_2=2m_1} > \eta'(\omega)_{m_2=m_1}$.



(a)



(b)

FIGURE 6.26 – Les viscosités dynamiques en fonction frequenc sont représentés pour trois compositions ($x_1 = 0,5$, 0,8 et 1) à $T = 0,8$ (fluide) et $T = 0,5$ (solide), pour deux valeurs de masses : $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$. a) $T = 0,8$. b) $T = 0,5$.

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné des systèmes colloïdaux auto-organisés en deux dimensions, dans lesquels les particules interagissent par des potentiels purement répulsifs. L'étude s'inscrit par analogie avec les colloïdes constitués de particules isolées et de doublets soumis à un champ magnétique statique vertical, qui induit des interactions répulsives. Trois configurations distinctes ont été considérées : un système monocomposant, un système binaire présentant une asymétrie dans les interactions inter-espèces seulement, et un système binaire combinant à la fois une asymétrie des interactions et une asymétrie de masse des espèces.

Nos résultats montrent que la composition du système influence de manière significative ses propriétés structurales, thermodynamiques, dynamiques et viscoélastiques. Sur le plan thermodynamique, à pression fixe, les systèmes à interactions plus fortement répulsives présentent une densité plus faible, accompagnée d'une structuration locale plus marquée, caractérisée par un réseau de coordination plus étendu. La température de transition solide-fluide augmente avec l'intensité des interactions répulsives. Par ailleurs, aucun état vitreux n'a été identifié dans les conditions étudiées.

La dynamique des particules est fortement affectée par les interactions répulsives : bien que les systèmes les plus répulsifs présentent une densité plus faible, ce qui devrait favoriser la mobilité en réduisant les collisions, on observe au contraire un ralentissement marqué de la dynamique, indiquant que l'effet des répulsions l'emporte sur celui de la densité. Ces effets sont amplifiés par l'asymétrie de masse, qui n'a toutefois pas d'impact sur la structure du système.

Sur le plan viscoélastique, nous avons utilisés des modèles empiriques pour ajuster la fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement. Pour une large gamme de température et de composition, ces modèles s'ajustent parfaitement aux données issues des simulations, ce qui nous a permis d'extraire les paramètres nécessaires à l'étude des propriétés viscoélastiques du système. Les résultats montrent tout d'abord que la viscosité dépend fortement de l'asymétrie des interactions : plus les interactions sont répulsives, plus la viscosité est élevée. Une tendance similaire est observée en ce qui concerne l'asymétrie de masse, qui conduit également à une augmentation de la viscosité. Les modules dynamiques sont plus élevés dans les systèmes à interactions fortement répulsives, traduisant des réponses plus marquées. De plus, les temps caractéristiques de croisement viscoélastique τ_M et τ_C diminuent lorsque la fraction en particules répulsives augmente x_1, indiquant une transition vers le régime élastique se produit à des temps plus courts. En revanche, l'asymétrie de masse induit un comportement plus complexe : à basses fréquences, le module visqueux G'' est plus élevé dans les systèmes les plus massifs, tandis qu'à hautes fréquences, cette tendance s'inverse au profit des systèmes

moins massifs. Ce renversement intervient juste après le temps de croisement, dans la phase fluide. Enfin, les temps caractéristiques de croisement augmentent également avec l'asymétrie de masse, ce qui reflète un ralentissement général de la dynamique du système. Quant au module élastique G', il augmente avec la masse des particules : à l'état solide, il est plus élevé à des fréquences intermédiaires tout en restant comparable aux systèmes moins massifs à haute et basse fréquence, et à l'état fluide, il est plus élevé à basse fréquence.

Chapitre 7

Conclusion générale

Cette thèse s'est centrée sur une question fondamentale : comment les asymétries influencent-elles les propriétés des assemblages colloïdaux ? Cette question a été abordée à travers l'étude expérimentale de la dynamique des chaînes permanentes rigides et du comportement des agrégats mixtes, ainsi que par simulation numérique des systèmes colloïdaux répulsifs en deux dimensions.

Premièrement, nous avons mis en évidence une rotation des chaînes permanentes rigides à haute fréquence ($\Omega > 50$ Hz), une dynamique jusqu'alors inexplorée. Pour caractériser cette dynamique, nous avons synthétisé expérimentalement des chaînes de particules paramagnétiques par réticulation chimique, en optimisant le protocole afin de favoriser la formation de chaînes à partir d'une dispersion colloïdale. Nous avons ensuite contrôlé leur taille moyenne ainsi que le taux d'agrégation, c'est-à-dire la proportion de particules incorporées dans les chaînes par rapport aux particules restant libres à la fin du processus de synthèse. Une fois ces chaînes synthétisées, elles ont été exposées à un champ magnétique tournant à haute fréquence afin d'analyser leur comportement dynamique. Dans ce régime, les chaînes tournent très lentement par rapport au champ, et leur vitesse angulaire dépend à la fois des propriétés du champ et des caractéristiques intrinsèques des chaînes.

Un modèle théorique a été développé pour quantifier ce comportement, révélant que la vitesse angulaire des chaînes est proportionnelle au carré de l'intensité du champ ($\omega \propto B^2$) et dépend de la taille de la chaîne selon $\omega \propto \frac{\ln(4N)}{N^2}$. La variation de la vitesse angulaire en fonction de la fréquence est non monotone, présentant un maximum lorsque la fréquence coïncide avec l'inverse du temps de relaxation magnétique des nanoparticules. La comparaison du modèle théorique aux données expérimentales permet de déduire le temps de relaxation magnétique, cohérent avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Deuxièmement, nous avons étudié l'influence des chaînes permanentes sur la dynamique des agrégats mixtes dans lesquels elles sont incorporées. Nous avons analysé la vitesse de rotation des agrégats en fonction de leur aire pour différentes compositions moyennes, c'est-à-dire en fonction du taux de particules libres et de la longueur moyenne des chaînes présentes dans les agrégats. Nos résultats montrent que la présence des chaînes diminue la dynamique des agrégats. Cette diminution ne semble pas simplement proportionnelle au taux de particules libres ou à la taille moyenne des chaînes, mais suggère un effet de seuil : les chaînes courtes à fraction modérée ont un impact négligeable, tandis que les chaînes longues ou présentes en grande proportion entraînent une réduction significative de la vitesse de rotation.

Nous avons ensuite comparé ces données à la loi de puissance décrivant l'évolution de la vitesse angulaire des agrégats en fonction de leur aire, établie dans le cadre des agrégats homogènes lors de la thèse de M. El Ismaili [76], et cette loi reste valide. Cependant, la présence de chaînes à l'intérieur des agrégats augmente leur module élastique, qui provient des interactions stériques à courte portée. Cette constante élastique accrue limite les déformations des agrégats et freine leur rotation, ce qui explique la diminution observée de leur vitesse angulaire.

Troisièmement, nous avons étudié des systèmes colloïdaux auto-organisés en deux dimensions, régis par des interactions répulsives. Trois configurations ont été étudiées : monocomposant, binaire avec asymétrie des interactions mais de même masse, et binaire avec asymétrie des interactions et de masse. Les résultats montrent que la composition influence fortement les propriétés structurales, thermodynamiques, dynamiques et viscoélastiques. A pression fixe, les interactions plus répulsives conduisent à une densité plus faible, une structuration locale accrue et une élévation de la température de transition solide-fluide, sans formation d'état vitreux. La dynamique des particules ralentit avec l'intensité des interactions et l'asymétrie de masse, cette dernière n'affectant pas la structure. Sur le plan viscoélastique, les systèmes plus répulsifs présentent une viscosité et des modules dynamiques plus élevés. La relaxation des particules est ralentie, retardant la transition du comportement visqueux au comportement élastique. Le module élastique G' augmente dans les systèmes plus massifs, tandis que le module visqueux G'' présente un renversement de tendance : il est plus élevé pour les systèmes fortement répulsifs à basse fréquence, et diminue à hautes fréquences. La viscosité dynamique est maximale dans les systèmes à la fois fortement répulsifs et massifs.

Perspectives

Nos travaux, allant de l'étude de la dynamique des chaînes permanentes à celle des systèmes colloïdaux répulsifs, en passant par les agrégats mixtes, ouvrent plusieurs perspectives complémentaires.

D'une part, l'étude des chaînes permanentes pourrait être prolongée dans l'étude de leur dynamique sous champ elliptique. Nous avons en effet observé que, pour des amplitudes minimales du champ elliptique le long de l'axe mineur, la rotation des chaînes pouvait s'interrompre, alors que ces mêmes amplitudes appliquées avec un champ circulaire suffisent à l'induire. Par ailleurs, la dynamique sous champ elliptique n'est pas régulière : elle alterne entre phases d'accélération et de décélération. Une perspective prometteuse consisterait donc à analyser ce comportement à l'aide d'une caméra à ulta rapide (>100 images par seconde), afin de caractériser finement la dynamique et d'identifier les mécanismes sous-jacents. Un autre axe de recherche concerne la nature même des chaînes. Dans ce travail, elles ont été modélisées comme rigides, alors qu'en réalité elles possèdent une certaine flexibilité qui pourrait être mesurée expérimentalement. Il serait également envisageable de fabriquer des chaînes plus souples, afin d'étudier systématiquement l'influence de la rigidité sur leur dynamique. Enfin, il serait intéressant d'étudier de manière indépendante les temps caractéristiques des particules (Néel et Brown) à l'aide de techniques telles que la magnéto-relaxométrie.

Quant aux agrégats mixtes, le développement d'une méthode d'analyse plus fine de leur composition individuelle constitue également une perspective importante. Nous avons initié un projet visant à suivre la trajectoire de chaque particule, y compris lorsqu'elle est intégrée dans une chaîne ou un agrégat, tout au long de l'étude dynamique. La première étape, consistant à segmenter les agrégats afin d'identifier individuellement chaque particule, a déjà été réalisée. En revanche, la seconde étape, centrée sur le suivi (tracking) des particules, reste limitée par les performances du dispositif expérimental. La mise en place d'une caméra ultra-rapide permettrait de surmonter cette contrainte et de mener à bien ce projet.

Du côté des simulations, l'introduction d'un troisième paramètre, le diamètre effectif des particules, afin d'introduire une asymétrie de taille, constituerait une piste intéressante pour compléter la compréhension des structures et du comportement des systèmes mixtes. En effet, les études numériques actuelles modélisent un mélange de particules simples et de doublets en les considérant de taille identique, alors qu'en réalité un doublet, même vertical, devrait avoir une taille effective plus grande qu'une particule individuelle. L'introduction de ce paramètre

permettrait d'affiner la modélisation et d'explorer de nouveaux états, notamment l'état vitreux [118]. Une autre piste consisterait à inclure des interactions plus réalistes, telles que les interactions dipolaires magnétiques, ce qui permettrait de mieux capturer le comportement des systèmes colloïdaux expérimentaux.

Enfin, le couplage entre expériences et simulations, en étudiant des mélanges de particules sphériques et de doublets, notamment la structure à travers la fonction de distribution radiale et la dynamique à travers le déplacement quadratique moyen, permettrait de vérifier les résultats issus des simulations et de conduire à la conception de matériaux colloïdaux magnétiques aux modules viscoélastiques contrôlés.

Table des figures

2.1 Interactions dipolaires entre deux colloïdes magnétiques sphériques (i) et (j) soumis à un champ magnétique uniforme $\mathbf{H_0}$. La distance interparticulaire r_{ij} correspond à la distance centre-à-centre, et θ désigne l'angle entre $\mathbf{r}_{ij}$ et la direction du champ. Les flèches indiquent les moments magnétiques $\mathbf{m}_1$ et $\mathbf{m}_2$, supposés égaux et alignés avec $\mathbf{H_0}$. Figure extraite de [11]. 10

2.2 Structures auto-assemblées de colloïdes paramagnétiques sous l'effet de différents types de champs magnétiques. Un champ unidirectionnel favorise la formation de structures linéaires (chaînes 1D), tandis que des champs bidimensionnels induisent des assemblages plus complexes, tels que des réseaux ou des agrégats bidimensionnels. Figure adaptée de [11]. 12

2.3 Assemblage de particules magnétiques en chaînes sous l'effet d'un champ magnétique unidirectionnel d'intensité 1,8 mT. Plus le temps d'exposition du champ magnétique se prolonge, les chaînes deviennent de plus de plus longues. Figure reproduite de [17]. 14

2.4 Chaîne de bille magnétique induite par un champ magnétique. F_{ij}^{θ} désigne la force tangentielle exercée sur la bille i par la bille j. La flèche noire tracée à l'intérieur de chaque bille illustre le moment magnétique induit par champ externe $\mathbf{H}$, et aligné avec lui. Figure reproduite de [21]. 16

2.5 Agrégat de particules superparamagnétiques (Dynabeads M-450) formé sous l'effet d'un champ magnétique circulaire de haute fréquence, d'intensité 1 mT. Image reproduite de [40]. 18

2.6 Formation d'anneaux dans une suspension colloïdale constituée de particules paramagnétiques et non magnétiques, suspendues dans un ferrofluide. (a) Les particules paramagnétiques, relativement grandes, se trouvent au centre de l'anneau, entourées de particules non magnétiques. (b) Structures inverses avec les particules non magnétiques, plus grandes, au centre. Barres d'échelle 5 µm. Figure reproduite de [46]. 19

2.7 Évolution de la structure d'un agrégat colloïdal sous différents champs magnétiques. Les images (a) à (c), obtenues par microscopie optique, montrent la formation d'agrégats sous des champs de 0,85 mT, 0,9 mT et 1,1 mT à une fréquence constante de 20 Hz, correspondant à des paramètres de couplage magnétique $\lambda = 5,8\,;\ 6,6$ et $9,8$, respectivement. Images reproduites de [60]. Barre d'échelle : 10 µm. 22
2.8 Illustration du mécanisme de rotation des particules Janus : les particules situées en bordure subissent une force de cisaillement hydrodynamique non équilibrée, orientée tangentiellement au contour, comme indiqué par les flèches rouges. Le cercle bleu en pointillés montre le sens de rotation global de l'agrégat. Figure reproduite de [62]. 23

3.1 Bille fonctionnalisée avec un groupement amine, de rayon a et de susceptibilité magnétique adimensionnelle χ (Dynabeads M-270 Amine, Thermo Fisher, USA). 27
3.2 Dispositif de génération du champ magnétique vertical pour la formation des chaînes. La cellule contenant la suspension colloïdale est positionnée au centre du solénoïde, qui génère un champ magnétique aligné avec son axe. Un tuyau connecté à une seringue permet l'introduction contrôlée de lysine sans perturber les chaînes en formation. Un ventilateur visible à l'arrière assure l'évacuation de la chaleur produite par le solénoïde. 29
3.3 Deux particules magnétiques séparées par une distance r, soumises à un champ magnétique $\mathbf{B}$. L'angle θ est formé entre la direction de $\mathbf{r}$ (axe joignant les centres) et celle du champ $\mathbf{B}$. 30
3.4 Chaînes permanentes observées au microscope (20×), de longueur respectivement : 3, 5, 7 et 11 billes, formées selon le protocole décrit ci-dessus. 31
3.5 Évolution de la distribution des longueurs de chaînes sous un champ magnétique de 15 mT. Les histogrammes comparent les distributions mesurées après une exposition de 5 minutes (barres noires) et de 20 minutes (barres grises hachurées). 33
3.6 Influence de la concentration en particules (C_m) sur la distribution des longueurs de chaînes sous un champ magnétique de 15 mT pour une durée de 20 minutes. Les histogrammes comparent les distributions obtenues pour 2 particules/µL (barres noires) et 7 particules/µL (barres grises hachurées). . . . 34

3.7 Évolution du vecteur champ magnétique dans le plan (x, y) pour $\Theta = 0°$, $45°$, et $90°$, illustrant les effets du déphasage entre les composantes sur le vecteur champ magnétique résultant. 36
3.8 (a) Dispositif expérimental pour les études dynamiques. La cellule contenant l'échantillon est placée au centre de deux paires de bobines d'Helmholtz (les supports blancs), qui génèrent un champ magnétique dans le plan $\mathbf{B} = (B\cos(2\pi\Omega t), B\cos(2\pi\Omega t - \Theta), 0)$. Et un solénoïde (le support noir) génère un champ magnétique statique vertical. L'ensemble est placé sur la platine du microscope. 37
3.9 Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la dynamique des chaînes permanentes. Le système comprend un générateur de signaux, un amplificateur de puissance, un ensemble de bobines pour la génération du champ magnétique rotatif, deux rhéostats et un oscilloscope. 38
3.10 Suivi de la rotation d'une chaîne colloïdale permanente soumise à un champ magnétique rotatif. Les images, extraites d'une séquence vidéo, illustrent l'évolution de l'orientation de la chaîne à trois instants successifs, espacés d'un intervalle de temps $10\Delta t$. 40
3.11 Représentation schématique du modèle. ϕ est l'angle entre l'axe des x et l'axe de la chaîne, β est l'angle entre l'axe de la chaîne et le moment magnétique des billes $\mathbf{m}$, et ψ est l'angle entre le moment magnétique des billes $\mathbf{m}$ et le champ magnétique externe $\mathbf{B}$. 42
3.12 La vitesse angulaire en fonction de la longueur de chaîne pour trois fréquences du champ magnétique, avec une intensité de 1 mT. La ligne pointillée en noir représente l'ajustement avec la prédiction théorique (équation 3.14). Les barres d'erreur correspondent aux erreurs standards calculées à partir de 3 à 5 expériences indépendantes. 47
3.13 a) La vitesse angulaire en fonction de l'intensité du champ magnétique pour trois longueur différentes, la fréquence du champ magnétique est fixée à 660 Hz. b) La vitesse angulaire normalisée, $\frac{N^2}{\ln(4N)}\omega$, en fonction de l'intensité du champ magnétique ($\Omega = 660\,\mathrm{Hz}$) pour les trois longueurs. La ligne pointillée en noir représente l'ajustement avec le modèle théorique (équation 3.14). Les barres d'erreur représentent les incertitudes de mesure. 49

3.14 a) Vitesse angulaire des chaînes permanentes ω en fonction de la fréquence du champ magnétique Ω pour trois longueurs différentes (avec $B = 1$ mT). b) Vitesse angulaire normalisée par la longueur de chaque chaîne $\frac{N^2}{\ln(4N)}\omega$ en fonction de la fréquence du champ magnétique Ω. Les barres d'erreur correspondent aux erreurs standards calculées à partir de 3 à 5 expériences indépendantes. . . . 51
3.15 Évolution théorique de la vitesse angulaire normalisée ω/ω_{max} en fonction de la fréquence normalisée du champ magnétique $\Omega\tau_M$, telle que prédite par le modèle (équation 3.14). . . . 52
3.16 Vitesse angulaire des chaînes en fonction du déphasage (Θ) entre les deux paires de bobines de Helmholtz, pour une intensité du champ magnétique de $B = 1\,\text{mT}$ et une fréquence $\Omega = 660\,\text{Hz}$, pour trois longueurs de chaînes (4, 5 et 9 billes). Les barres d'erreur sont obtenues par propagation de l'incertitude sur les mesures. . . . 54
3.17 L'angle critique en fonction de la fréquence du champ magnétique pour une chaine de longueur $N = 4$. L'intensité du champ magnétique est fixée 1 mT. 55
3.18 L'angle critique en fonction de la longueur de la chaîne pour un champ magnétique d'intensité $B = 1\,\text{mT}$ et à une fréquence $\Omega = 660\,\text{Hz}$. Les barres d'erreur représentent l'incertitude expérimentale, calculée comme l'écart-type des mesures réalisées sur cinq chaînes distinctes. Elles reflètent donc la variabilité observée entre les chaînes. . . . 56
3.19 Les vitesses instantanées sont représentées en fonction de la progression angulaire d'une chaîne de longueur $N = 3$, soumise à un champ magnétique tournant de fréquence 660 Hz et d'intensité 1 mT. Les points bleus indiquent la progression angulaire de la chaîne, tandis que les rayons des cercles correspondent aux vitesses instantanées normalisées. Les vitesses sont obtenues en moyennant trois mesures indépendantes, puis normalisées par la valeur maximale observée dans chaque cas. Le paramètre Θ représente le déphasage entre les composantes x et y du champ magnétique. . . . 57

4.1 Illustration de la formation des clusters. (a) A l'instant (t=0), lors de l'application du champ magnétique. (b) Après 4 secondes. (c) Après 3 minutes. (d) Après 5 minutes. . . . 62

4.2 (a) Vue expérimentale des particules superparamagnétiques (Dynabeads M-270 amine) avant l'application d'un champ magnétique. (b) Vue expérimentale d'un agrégat de particules superparamagnétiques sous un champ magnétique tournant. (c) Vue expérimentale d'un échantillon mixte de billes superparamagnétiques et de chaînes permanentes avant l'application d'un champ magnétique. (d) Image expérimentale d'un agrégat mixte composé de chaînes permanentes et de billes sous un champ magnétique tournant. (e) La même image avec les chaînes permanentes et billes colorisées pour mettre en évidence la composition de l'agrégat. Dans toutes les images expérimentales, les particules et les chaînes permanentes sont déposées au fond de la cellule, immergées dans une solution de SDS. La longueur de toutes les barres d'échelle est de 20 µm. 63

4.3 La vitesse angulaire de l'agrégat normalisée $\tilde{\omega}$ en fonction de l'aire de l'agrégat A_c (avec $B = 1\,\mathrm{mT}$, $\Omega = 660\,\mathrm{Hz}$). La ligne noire pointillée représente l'ajustement des résultats en utilisant le modèle théorique (équation 4.12). Avec $\tilde{\omega} = \omega \ln^{-2/3}\left(\frac{2^{5/2}}{3^{1/4}e^{7/3}}\frac{R_c}{a}\right)\ln^{-4/3}\left(\frac{R_c}{a}\right)$. Les barres d'erreur représentent les écarts types moyens pour chaque intervalle de données. 71

4.4 (a) Vitesse angulaire des agrégats normalisée, $\tilde{\omega}$, en fonction de leur aire A_c, mesurée sous un champ magnétique de $B = 1$ mT et une fréquence de rotation de $\Omega = 660$ Hz. La ligne noire pointillée correspond à l'ajustement des données pour $x = 100\%$ selon l'Équation (11). (b) Vitesse angulaire des agrégats, normalisée par la valeur de référence à $x = 100\%$, en fonction de leur aire A_c, dans les mêmes conditions expérimentales. Les barres d'erreur représentent les écarts types moyens pour chaque intervalle de données. 73

4.5 (a) Vitesse angulaire d'agrégat $\tilde{\omega}$ en fonction de leur aire A_c ($\Omega = 660$ Hz) pour trois intensités de champ magnétique différentes ($B = 0.5$, 1 et 1.5 mT). La ligne noire pointillée est l'ajustement utilisant l'Équation (11), pour le cas $B = 1$ mT. (b) Vitesse angulaire d'agrégat normalisée $\tilde{\omega}/B^{8/3}$ en fonction de l'aire A_c pour trois intensités de champ magnétique différentes ($B = 0.5$, 1 et 1.5 mT). La ligne noire pointillée est l'ajustement utilisant l'Équation (11). Les barres d'erreur représentent les écarts types moyens pour chaque intervalle de données. 75

4.6 Illustration du processus d'identification des billes paramagnétiques, qu'elles soient isolées ou regroupées. 77

5.1 Modélisation du système binaire : une bille simple pour une particule de susceptibilité χ, et un doublet pour une particule à susceptibilité doublée. La susceptibilité est assimilée au paramètre ϵ du potentiel de Lennard-Jones. . . 90
5.2 Schéma du mélange binaire bille-doublet, toutes les particules ont la même taille. 90

6.1 Potentiel de Lennard-Jones tronqué et décalé (potentiel WCA) pour trois types d'interactions dans le modèle : les particules de type 1 représentent des particules paramagnétiques isolées et les particules de type 2 des doublets. Les profondeurs de puits sont distinctes afin de traduire la différence de polarisation magnétique : $\varepsilon_{11} = 1$ pour les interactions 1–1, $\varepsilon_{12} = 2$ pour les interactions 1–2, et $\varepsilon_{22} = 4$ pour les interactions 2–2, le diamètre effectif étant identique pour toutes les interactions. 95
6.2 Visualisation d'un réseau cristallin avec VMD (Visual Molecular Dynamics), à partir des trajectoires générées par une simulation LAMMPS, à température $T = 0,2$, pression $P = 6$ et $N = 1250$. 96
6.3 Vue comparative de deux configurations thermiques obtenues par simulation pour un système mono-composant : à gauche, état solide (T=0,2) ; à droite, état fluide (T=1,0). L'organisation hexagonale visible à basse température disparaît au profit d'un arrangement amorphe dans le régime fluide. 106
6.4 (a) La pression en fonction de la densité pour neuf isothermes. (b) La densité en fonction de la température, pour un système monocomposant à la pression $P = 6$. 107
6.5 La fonction de distribution radiale pour différents états d'un système monocomposant : a) $T = 0,2$. b) $T = 0,5$. c) $T = 0,5$. et d) $T = 1$ à pression $P = 6$. Les lignes verticales pointillées indiquent les positions théoriques des voisins, dans un cristal hexagonal parfait à la même densité ($a_m \left(1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3, 2\sqrt{3}, \sqrt{13}, 4, \sqrt{19}, \sqrt{21}\right)$, avec a_m, le paramètre de maille). 109
6.6 (a) Déplacement quadratique moyen en fonction du temps pour quatre états thermodynamiques d'un système monocomposant : $T = 0,2$, $T = 0,5$, $T = 0,8$ et $T = 1$. (b) Même courbe représentée pour les temps courts, mettant en évidence le régime balistique, avec en encart l'échelle logarithmique. 111
6.7 Visualisation du système binaire avec VMD (Visual Molecular Dynamics), à partir des trajectoires générées par une simulation LAMMPS, à température $T = 0,2$, pression $P = 6$ et $N = 1250$, $x_1 = 0,5$. 113

6.8 (a) Évolution de la densité en fonction de la température pour un système binaire, à trois compositions différentes ($x_1 = 1$, $0,8$ et $0,5$) à pression constante $P = 6$. (b) Densité normalisée, ρ/ρ_0, en fonction de la température pour les mêmes compositions, où ρ_0 désigne la densité du système à $T = 0,2$. 115
6.9 Fonction de distribution radiale pour un système binaire ($x_1 = 0,5$) et un système monocomposant ($x_1 = 1$) à pression $P = 6$. (a) $T = 0,2$. (b) $T = 0,8$. Les raies verticales en pointillées indiquent les distances des couches cristallines pour $x_1 = 1$ ($\rho = 0,969$) 117
6.10 Déplacement quadratique moyen (MSD) de l'espèce 1 en fonction du temps du temps pour des systèmes binaires à masses égales, à pression constante $P = 6$, pour deux températures ($T = 1$ et $T = 0,8$) et trois fractions de particules de type 1 ($x_1 = 1$, $0,8$, et $0,5$). 118
6.11 Fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement en fonction du temps pour des systèmes binaires à masses égales, à l'état fluide. Les graphes (a), (b) et (c) présentent les SACFs normalisées correspondant respectivement aux fractions de l'espèce 1 ($x_1 = 1$, $x_1 = 0,8$ et $x_1 = 0,5$) à la température $T = 1$. Le graphique (d) montre la SACF non normalisée, avec l'encart illustrant la version normalisée. Il permet une comparaison directe des résultats obtenus dans les cas (a), (b) et (c). 120
6.12 Fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement en fonction du temps pour des systèmes binaires à masses égales, à l'état fluide. Les graphes (a), (b) et (c) présentent les SACFs normalisées correspondant respectivement aux fractions de l'espèce 1 ($x_1 = 1$, $x_1 = 0,8$ et $x_1 = 0,5$) à la tempérture $T = 0,8$. Le graphique (d) montre la SACF non normalisée, avec l'encart illustrant la version normalisée. Il permet une comparaison directe des résultats obtenus dans les cas (a), (b) et (c). La température, $T = 0,8$, pour l'ensemble des cas. 121
6.13 Fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement (SACF) en fonction du temps pour deux températures ($T = 1$ et $T = 0,8$) et deux compositions ($x_1 = 0,5$ et $x_1 = 0,8$), dans le cas de systèmes à masses égales, à l'état fluide. La courbes principales montre la SACF non normalisée, tandis que l'encart illustre la version normalisée. 122

6.14 Fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement en fonction du temps dans pour des systèmes à masses égales, à l'état solide. Les graphes (a), (b) et (c) présentent les SACFs normalisées correspondant respectivement aux fractions de l'espèce 1 ($x_1 = 1$, $x_1 = 0{,}8$ et $x_1 = 0{,}5$) à la température $T = 0,5$. Le graphique (d) montre la SACF non normalisée, avec l'encart illustrant la version normalisée. Il permet une comparaison directe des résultats obtenus dans les cas (a), (b) et (c). 124
6.15 Fonctions d'autocorrélation des contraintes de cisaillement en fonction du temps dans pour des systèmes à masses égales, à l'état solide. Les graphes (a), (b) et (c) présentent les SACFs normalisées correspondant respectivement aux fractions de l'espèce 1 ($x_1 = 1$, $x_1 = 0{,}8$ et $x_1 = 0{,}5$), à la température $T = 0,2$. Le graphique (d) montre la SACF non normalisée, avec l'encart illustrant la version normalisée. Il permet une comparaison directe des résultats obtenus dans les cas (a), (b) et (c). 127
6.16 Les modules dynamiques G' et G'' en fonction de la fréquence pour trois composition du système binaire (($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) et deux températures ($T = 1$ et $T = 0,8$) à masses égales. Les courbes pleines correspondent au module visqueux G'', tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique G'. a) $T = 1$. b) $T = 0,8$. 129
6.17 Modules dynamiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ en fonction de la fréquence, pour trois compositions du système binaire ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) à la température $T = 0,5$ à masses égales. Les courbes pleines correspondent au module visqueux G'', tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique G'. 130
6.18 Viscosité dynamique $\eta'(\omega)$ en fonction de la fréquence ω pour trois compositions du système binaire ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5) à $T = 0,5$ (état solide) à massses égales. 131
6.19 Viscosité dynamique $\eta'(\omega)$ en fonction de la fréquence ω pour trois compositions du système binaire à masses égales ($x_1 = 1$, 0,8 et 0,5). (a) $T = 0,8$. (b) $T = 1$. 132
6.20 Évolution de la densité en fonction de la température pour deux compositions ($x_1 = 0,5$ et 0,8) et deux rapports de masse : $m_1/m_2 = 1$ et $m_2/m_1 = 2$ à pression $P = 6$. Les courbes pointillées correspondent au cas $m_1 = m_2$, tandis que les courbes pleines représentent le cas $m_2 = 2m_1$. 135

6.21 Fonction de distribution radiale en fonction de la distance r à pression $P = 6$, température $T = 0,2$ et composition ($x_1 = 0,5$) pour chaque espèce. La courbe en ligne pointillée rouge correspond au cas $m_2 = 2m_1$, tandis que la courbe en ligne pointillé noire représente le cas $m_2 = m_1$. 136
6.22 Déplacement quadratique moyen (MSD) du type 1 en fonction du temps pour deux compositions et deux rapports de masse à pression P=6. Les courbes bleues représentent une fraction de particules du type 1 de 0,8, tandis que les courbes rouges correspondent à 0,5. Les lignes pleines indiquent un rapport de masse $m_1 = m_2$, alors que les lignes pointillées correspondent au cas $m_1 = 2m_2$. L'encart illustre la dynamique aux temps courts. La température, $T = 1$. . . 137
6.23 Fonction d'autocorrélation des contraintes de cisaillement normalisée en fonction du temps, pour deux compositions ($x_1 = 0,5$ et 0,8) et deux températures ($T = 0,5$ et $T = 0,8$). Les courbes pleines correspondent au cas $m_2 = m_1$, tandis que les courbes pointillées représentent le cas $m_2 = 2m_1$. a) T=0,8. b) T=0,5. 139
6.24 Les modules dynamiques en fonction de la fréquence sont représentés pour deux compositions ($x_1 = 0,5$ et 0,8) à $T = 0,8$, pour deux valeurs de masses : $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$. Les courbes pleines correspondent au module visqueux G'', tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique G'. (a) $x_1 = 0,8$. (b) $x_1 = 0,5$. 142
6.25 Les modules dynamiques en fonction de la fréquence sont représentés pour deux compositions ($x_1 = 0,5$, 0,8) à $T = 0,5$, pour deux valeurs de masses : $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$. Les courbes pleines correspondent au module visqueux G'', tandis que les courbes pointillées représentent le module élastique G'. a) $x_1 = 0,8$. b) $x_1 = 0,5$. 144
6.26 Les viscosités dynamiques en fonction frequenc sont représentés pour trois compositions ($x_1 = 0,5$, 0,8 et 1) à $T = 0,8$ (fluide) et $T = 0,5$ (solide), pour deux valeurs de masses : $m_2 = m_1$ et $m_2 = 2m_1$. a) $T = 0,8$. b) $T = 0,5$. . . 145

Bibliographie

[1] J.-M. Lehn and A. Pousse. *La chimie supramoléculaire : concepts et perspectives*. De Boeck Université, Bruxelles Paris, 1997.

[2] G. M. Whitesides and B. Grzybowski. Self-assembly at all scales. *Science*, 295(5564), 2002.

[3] R. M. Barry and Z. Gitai. Self-assembling enzymes and the origins of the cytoskeleton. *Curr. Opin. Microbiol.*, 14(6), 2011. Growth and development : eukaryotes/prokaryotes.

[4] Ch. Becco, N. Vandewalle, J. Delcourt, and P. Poncin. Experimental evidences of a structural and dynamical transition in fish school. *Physica A*, 367, 2006.

[5] T. Yang, T. O. Tasci, K. B. Neeves, N. Wu, and D. W. M. Marr. Magnetic microlassos for reversible cargo capture, transport, and release. *Langmuir*, 33(23), 2017.

[6] P. Kinnunen, I. Sinn, B. H. McNaughton, and R. Kopelman. High frequency asynchronous magnetic bead rotation for improved biosensors. *Appl. Phys. Lett.*, 97(22), 2010.

[7] C. Wilhelm, J. Browaeys, A. Ponton, and J.-C. Bacri. Rotational magnetic particles microrheology : The maxwellian case. *Phys. Rev. E*, 67, 2003.

[8] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, 1976.

[9] C. P. Bean and J. D. Livingston. Superparamagnetism. *J. Appl. Phys.*, 30(4), 1959.

[10] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley-IEEE Press, 2nd edition, 2008.

[11] A. Spatafora-Salazar, D. M. Lobmeyer, L. H. P. Cunha, K. Joshi, and S. L. Biswal. Hierarchical assemblies of superparamagnetic colloids in time-varying magnetic fields. *Soft Matter*, 17, 2021.

[12] A. Darras, E. Opsomer, N. Vandewalle, and G. Lumay. Effect of volume fraction on chains of superparamagnetic colloids at equilibrium. *Eur. Phys. J. E*, 42(9), 2019.

[13] J. T. Trevors and R. Psenner. From self-assembly of life to present-day bacteria : a possible role for nanocells. *FEMS Microbiol. Rev.*, 25(5), 2001.

[14] L. Bécu, M. Basler, M. L. Kulić, and I. M. Kulić. Resonant reshaping of colloidal clusters on a current carrying wire. *Eur. Phys. J. E*, 40(12), 2017.

[15] A. Darras, J. Fiscina, M. Pakpour, N. Vandewalle, and G. Lumay. Ribbons of superparamagnetic colloids in magnetic field. *Eur. Phys. J. E*, 39(4), 2016.

[16] U. Gasser, C. Eisenmann, G. Maret, and P. Keim. Melting of crystals in two dimensions. *ChemPhysChem*, 11(5), 2010.

[17] C. P. Reynolds, K. E. Klop, F. A. Lavergne, S. M. Morrow, D. G. A. L. Aarts, and R. P. A. Dullens. Deterministic aggregation kinetics of superparamagnetic colloidal particles. *J. Chem. Phys.*, 143(21), 2015.

[18] L. Spiteri, R. Messina, D. Gonzalez-Rodriguez, and L. Bécu. Ordering of sedimenting paramagnetic colloids in a monolayer. *Phys. Rev. E*, 98(2), 2018.

[19] W.-Y. Lo, C.-Y. Lu, C.-R. Lin, and C.-Y. Chen. Trajectory of a non-magnetic particle transported by a rotating magnetic particle chain. *IEEE Trans. Magn.*, 55(2), 2019.

[20] T. G. Kang, M. A. Hulsen, P. D. Anderson, J. M. J. den Toonder, and H. E. H. Meijer. Chaotic mixing induced by a magnetic chain in a rotating magnetic field. *Phys. Rev. E*, 76, 2007.

[21] I. Petousis, E. Homburg, R. Derks, and A. Dietzel. Transient behaviour of magnetic micro-bead chains rotating in a fluid by external fields. *Lab Chip*, 7, 2007.

[22] Y. Gao, M. A. Hulsen, T. G. Kang, and J. M. J. den Toonder. Numerical and experimental study of a rotating magnetic particle chain in a viscous fluid. *Phys. Rev. E*, 86, 2012.

[23] X.J.A. Janssen, A.J. Schellekens, K. van Ommering, L.J. van IJzendoorn, and M.W.J. Prins. Controlled torque on superparamagnetic beads for functional biosensors. *Biosens. Bioelectron*, 24(7), 2009.

[24] B. H. McNaughton, K. A. Kehbein, J. N. Anker, and R. Kopelman. Sudden breakdown in linear response of a rotationally driven magnetic microparticle and application to physical and chemical microsensing. *J. Phys. Chem. B*, 110(38), 2006.

[25] E. M. Furst, C. Suzuki, M. Fermigier, and A. P. Gast. Permanently linked monodisperse paramagnetic chains. *Langmuir*, 14(26), 1998.

[26] G. T. Hermanson. Chapter 2 - functional targets for bioconjugation. In Greg T. Hermanson, editor, *Bioconjugate Techniques (Third Edition)*. Academic Press, Boston, third edition edition, 2013.

[27] W. Wu, Q. He, and C. Jiang. Magnetic iron oxide nanoparticles : synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res. Lett.*, 3(11), 2008.

[28] A. K. Gupta and S. Wells. Surface-modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery : preparation, characterization, and cytotoxicity studies. *IEEE Trans. Nanobiosci.*, 3(1), 2004.

[29] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, and S. Sun. Magnetic nanoparticles : synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2009.

[30] S. Melle and J. E. Martin. Chain model of a magnetorheological suspension in a rotating field. *J. Chem. Phys.*, 118(21), 2003.

[31] S. Melle, G. G. Fuller, and M. A. Rubio. Structure and dynamics of magnetorheological fluids in rotating magnetic fields. *Phys. Rev. E*, 61(4), 2000.

[32] G. Helgesen, P. Pieranski, and A. T. Skjeltorp. Nonlinear phenomena in systems of magnetic holes. *Phys. Rev. Lett.*, 64, 1990.

[33] C.-Y. Chen. Structural instability of an oscillating superparamagnetic micro-bead chain. *Microfluid. Nanofluidics*, 17(1), 2013.

[34] L. Goyeau, R. Livanovičs, and A. Cēbers. Dynamics of a flexible ferromagnetic filament in a rotating magnetic field. *Phys. Rev. E*, 96, 2017.

[35] A. Zaben, G. Kitenbergs, and A. Cēbers. 3d motion of flexible ferromagnetic filaments under a rotating magnetic field. *Soft Matter*, 16, 2020.

[36] S. L. Biswal and A. P. Gast. Rotational dynamics of semiflexible paramagnetic particle chains. *Phys. Rev. E*, 69(4), 2004.

[37] 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), 2005.

[38] 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 Chip*, 10, 2010.

[39] P. Tierno, J. Claret, F. Sagués, and A. Cēbers. Overdamped dynamics of paramagnetic ellipsoids in a precessing magnetic field. *Phys. Rev. E*, 79, 2009.

[40] M. Elismaili, L. Bécu, H. Xu, and D. Gonzalez-Rodriguez. Dissipative non-equilibrium dynamics of self-assembled paramagnetic colloidal clusters. *Soft Matter*, 17(11), 2021.

[41] P. Tierno, R. Muruganathan, and T. M. Fischer. Viscoelasticity of dynamically self-assembled paramagnetic colloidal clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 98, 2007.

[42] A. Snezhko and I. S. Aranson. Magnetic manipulation of self-assembled colloidal asters. *Nat. Mater.*, 10, 2011.

[43] J. Yan, M. Han, J. Zhang, C. Xu, E. Luijten, and S. Granick. Reconfiguring active particles by electrostatic imbalance. *Nat. Mater.*, 15, 2016.

[44] B. A. Grzybowski, X. Jiang, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Dynamic, self-assembled aggregates of magnetized, millimeter-sized objects rotating at the liquid-air interface : Macroscopic, two-dimensional classical artificial atoms and molecules. *Phys. Rev. E*, 64, 2001.

[45] G. Gardi, S. Ceron, W. Wang, Y. Zhang, S. Zakharchenko, and M. Sitti. Microrobot collectives with reconfigurable morphologies, behaviors, and functions. *Nat. Commun.*, 13(1), 2022.

[46] 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), 2009.

[47] K. S. Khalil, A. Sagastegui, Y. Li, M. A. Tahir, J. E. S. Socolar, B. J. Wiley, and B. B. Yellen. Binary colloidal structures assembled through ising interactions. *Nat. Commun.*, 3(1), 2012.

[48] B. Bharti, F. Kogler, C. K. Hall, S. H. L. Klapp, and O. D. Velev. Multidirectional colloidal assembly in concurrent electric and magnetic fields. *Soft Matter*, 12, 2016.

[49] M. B. Bannwarth, S. Utech, S. Ebert, D. A. Weitz, D. Crespy, and K. Landfester. Colloidal polymers with controlled sequence and branching constructed from magnetic field assembled nanoparticles. *ACS Nano*, 9(3), 2015.

[50] R. Messina, S. Aljawhari, L. Bécu, J. Schockmel, G. Lumay, and N. Vandewalle. Quantitatively mimicking wet colloidal suspensions with dry granular media. *Scientific Reports*, 5(1), 2015.

[51] S. M. Taheri, M. Michaelis, T. Friedrich, B. Förster, M. Drechsler, F. M. Römer, P. Bösecke, T. Narayanan, B. Weber, I. Rehberg, S. Rosenfeldt, and S. Förster. Self-assembly of smallest magnetic particles. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 112(47), 2015.

[52] A. Saini, K. Theis-Bröhl, A. Koutsioubas, K. L. Krycka, J. A. Borchers, and M. Wolff. Magnetic particle self-assembly at functionalized interfaces. *Langmuir*, 37(14), 2021.

[53] A. Hafez, Q. Liu, and J. C. Santamarina. Self-assembly of millimeter-scale magnetic particles in suspension. *Soft Matter*, 17, 2021.

[54] D. Du, D. Li, M. Thakur, and S. L. Biswal. Generating an in situ tunable interaction potential for probing 2-d colloidal phase behavior. *Soft Matter*, 9, 2013.

[55] K. Zahn, R. Lenke, and G. Maret. Two-stage melting of paramagnetic colloidal crystals in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 1999.

[56] N. D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.*, 176, 1968.

[57] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 6(7), 1973.

[58] V. L. Berezinsky. Destruction of long range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group. I. Classical systems. *Sov. Phys. JETP*, 32, 1971.

[59] K. Zahn, A. Wille, G. Maret, S. Sengupta, and P. Nielaba. Elastic properties of 2d colloidal crystals from video microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 90, 2003.

[60] E. Hilou, D. Du, S. Kuei, and S. L. Biswal. Interfacial energetics of two-dimensional colloidal clusters generated with a tunable anharmonic interaction potential. *Phys. Rev. Mater.*, 2, 2018.

[61] S. Jäger, H. Stark, and S. H. L. Klapp. Dynamics of cluster formation in driven magnetic colloids dispersed on a monolayer. *J. Phys. Condens. Matter*, 25(19), 2013.

[62] J. Yan, S. C. Bae, and S. Granick. Rotating crystals of magnetic janus colloids. *Soft Matter*, 11, 2015.

[63] M. Elismaili, L. Bécu, H. Xu, and D. Gonzalez-Rodriguez. Rotation dynamics and internal structure of self-assembled binary paramagnetic colloidal clusters. *J. Chem. Phys.*, 155(15), 2021.

[64] S. Sacanna and D. J. Pine. Shape-anisotropic colloids : Building blocks for complex assemblies. *Science Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 16(2), 2011.

[65] Thermo Fisher Scientific. Dynabeads m-270 amine - product information, 2023. Accessed on June 3, 2025.

[66] G. Fonnum, C. Johansson, A. Molteberg, S. Mørup, and E. Aksnes. Characterisation of dynabeads® by magnetization measurements and mössbauer spectroscopy. *J. Magn. Magn. Mater.*, 293(1), 2005. Proceedings of the Fifth International Conference on Scientific and Clinical Apllications of Magnetic Carriers.

[67] M. A. M. Gijs, F. Lacharme, and U. Lehmann. Microfluidic applications of magnetic particles for biological analysis and catalysis. *Chem. Rev.*, 110(3), 2010.

[68] P. C. Fannin, L. Cohen-Tannoudji, E. Bertrand, A. T. Giannitsis, C. Mac Oireachtaigh, and J. Bibette. Investigation of the complex susceptibility of magnetic beads containing maghemite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 303(1), 2006.

[69] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36(13), 2003.

[70] P. Kfoury. Fabrication et étude du comportement des chaînes de colloïdes magnétiques soumises à un champ extérieur. 2021.

[71] C. Ethuin. Fabrication et caractérisation des propriétés dynamiques de filaments magnétiques sous un champ magnétique extérieur. 2022.

[72] M. Doi and S. F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Oxford University Press, 1986.

[73] F. Martinez-Pedrero and P. Tierno. Magnetic propulsion of self-assembled colloidal carpets : efficient cargo transport via a conveyor-belt effect. *Phys. Rev. Appl.*, 3(5), 2015.

[74] H. Massana-Cid, F. Meng, D. Matsunaga, R. Golestanian, and P. Tierno. Tunable self-healing of magnetically propelling colloidal carpets. *Nat. Commun.*, 10(1), 2019.

[75] T. Q. Bui, A. J. Biacchi, C. L. Dennis, W. L. Tew, A. R. Hight Walker, and S. I. Woods. Advanced characterization of magnetization dynamics in iron oxide magnetic nanoparticle tracers. *Appl. Phys. Lett.*, 120(1), 2022.

[76] M. Elismaili. *Out-of-equilibrium Binary Colloidal Mixtures : Experimental magnetic system and simulations of active Lennard-Jones mixtures*. PhD thesis, Université de Lorraine, Metz, France, 2022.

[77] Sternberg. Biomedical image processing. *Computer*, 16(1), 1983.

[78] G. Lehmann. Robust automatic threshold selection. *The Insight Journal*, 2006.

[79] J. E. Jones. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. *Proc. R. Soc. Lond.*, 106(738), 1924.

[80] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 2017.

[81] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 2nd edition, 2001.

[82] H. A. Lorentz. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase. *Ann. Phys. (Berl.)*, 248(1), 1881.

[83] D. Berthelot. Sur le mélange des gaz et la loi de dalton. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 126, 1898.

[84] T. Schnabel, J. Vrabec, and H. Hasse. Unlike lennard–jones parameters for vapor–liquid equilibria. *J. Mol. Liq.*, 135(1), 2007.

[85] M. S. Daw and M. I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 50, 1983.

[86] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B*, 39, 1989.

[87] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52(2), 1984.

[88] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81, 1984.

[89] Glenn J. Martyna, Douglas J. Tobias, and Michael L. Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *J. Chem. Phys.*, 101(5), 1994.

[90] E. Hairer, C. Lubich, and G. Wanner. *Geometric Numerical Integration : Structure-Preserving Algorithms for Ordinary Differential Equations*, volume 31 of *Springer Series in Computational Mathematics*. Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2nd ed. edition, 2006.

[91] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52(12), 1981.

[92] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *J. Chem. Phys.*, 101(5), 1994.

[93] M. Karplus and J. A. McCammon. Molecular dynamics simulations of biomolecules. *Nat. Struct. Biol.*, 9(9), 2002.

[94] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, 117(1), 1995.

[95] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl. Gromacs : High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, 1-2, 2015.

[96] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271, 2022.

[97] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kalé, and K. Schulten. Scalable molecular dynamics with namd. *J. Comput. Chem.*, 26(16), 2005.

[98] N. Hoffmann, F. Ebert, C. N. Likos, H. Löwen, and G. Maret. Partial clustering in binary two-dimensional colloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 2006.

[99] H. König, M. Hund, K. Zahn, and G. Maret. Experimental realization of a model glass former in two dimensions. *Eur. Phys. J. E*, 18(3), 2005.

[100] F. Ebert, P. Dillmann, G. Maret, and P. Keim. The experimental realization of a two-dimensional colloidal model system. *Rev. Sci. Instrum.*, 80(8), 2009.

[101] J. Tian, W. Kob, and J.-L. Barrat. Are strongly confined colloids good models for two dimensional liquids ? *J. Chem. Phys.*, 156(16), 2022.

[102] C. L. Klix, G. Maret, and P. Keim. Structural relaxation of a colloidal glass with random pinning. *Phys. Rev. X.*, 5(4), 2015.

[103] D. Li, O. Greffier, and H. Xu. Linear viscoelasticity of a two-dimensional glass-former by stress-fluctuation formalism. *Mol. Phys.*, 118(2), 2020.

[104] N. Meyer, J. F. Wax, and H. Xu. Viscosity of lennard-jones mixtures : A systematic study and empirical law. *J. Chem. Phys.*, 148(23), 2018.

[105] G. Galliéro, C. Boned, A. Baylaucq, and F. Montel. Influence of the mass ratio on viscosity in lennard–jones mixtures : The one-fluid model revisited using nonequilibrium molecular dynamics. *Fluid Phase Equilib.*, 234(1), 2005.

[106] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, 54 :5237, 1971.

[107] W. G. Hoover and B. L. Holian. Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution. *Phys. Lett. A*, 211(5), 1996.

[108] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. Academic Press, Inc., USA, 1st edition, 1996.

[109] G.-J. Guo, Y.-G. Zhang, K. Refson, and Y.-J. Zhao. Viscosity and stress autocorrelation function in supercooled water : a molecular dynamics study. *Molecular Physics*, 100(16), 2002.

[110] R. Hartkamp, P. J. Daivis, and B. D. Todd. Density dependence of the stress relaxation function of a simple fluid. *Phys. Rev. E*, 87, 2013.

[111] M. S. Green. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. ii. irreversible processes in fluids. *J. Chem. Phys.*, 22(3), 1954.

[112] R. Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12(6), 1957.

[113] J. Wuttke. Laplace–fourier transform of the stretched exponential function : Analytic error bounds, double exponential transform, and open-source implementation "libkww". *Algorithms*, 5(4), 2012.

[114] J. P. Wittmer, H. Xu, and J. Baschnagel. Shear-stress relaxation and ensemble transformation of shear-stress autocorrelation functions. *Phys. Rev. E*, 91, 2015.

[115] J. P. Wittmer, H. Xu, P. Polińska, F. Weysser, and J. Baschnagel. Shear modulus of simulated glass-forming model systems : Effects of boundary condition, temperature, and sampling time. *J. Chem. Phys.*, 138, 2013.

[116] P. Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien, c. r. acad. sci., 1908, 146, 530, 1950.

[117] K. Binder. Finite size effects on phase transitions. *Ferroelectrics*, 73(1), 1987.

[118] E. Lázaro-Lázaro, J. A. Perera-Burgos, P. Laermann, T. Sentjabrskaja, G. Pérez-Ángel, M. Laurati, S. U. Egelhaaf, M. Medina-Noyola, T. Voigtmann, R. Castañeda Priego, and L. F. Elizondo-Aguilera. Glassy dynamics in asymmetric binary mixtures of hard spheres. *Phys. Rev. E*, 99 :042603, Apr 2019.