

Rapport Stage - Diffusion contrainte de colloïdes paramagnétiques sur un substrat

Juin 2025

Paul Tragus

Stage réalisé de février à juillet 2025

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Chimie et Physique – Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC)

Encadrants : Lydiane Becu, David Gonzalez-Rodriguez



Résumé

Ce rapport présente une étude sur la dynamique de colloïdes paramagnétiques sur un substrat, réalisée au LCP-A2MC. À l'aide de billes superparamagnétiques de $4,5\text{ }\mu\text{m}$ suivies par microscopie, l'influence des champs magnétiques sur la diffusion a été explorée. Les trajectoires révèlent un confinement des particules avec peu de changements de voisins, suggérant un phénomène de caging spécifique à ce système. Les analyses du déplacement quadratique moyen (MSD) indiquent des dynamiques influencées par la concentration, la taille des billes et le champ magnétique, ouvrant des perspectives excitantes pour approfondir ce phénomène.

1 Introduction

1.1 Définition et Importance des Colloïdes Magnétiques

Les colloïdes magnétiques sont des dispersions de particules magnétiques dans un milieu fluide. Ces particules, dont la taille varie généralement de quelques nm à quelques μm , présentent des propriétés uniques dues à leur nature magnétique, leur permettant de répondre à des champs magnétiques externes. Cette réactivité ouvre la voie à une large gamme d'applications, allant des usages biomédicaux, tels que la délivrance ciblée de médicaments et l'imagerie par résonance magnétique, à la science des matériaux, où elles sont utilisées pour créer des matériaux intelligents aux propriétés ajustables.

L'étude des colloïdes magnétiques est cruciale non seulement pour les applications technologiques, mais aussi pour la recherche scientifique fondamentale. Ils servent de systèmes modèles pour comprendre des phénomènes complexes tels que l'auto-assemblage, les transitions de phase et la dynamique hors équilibre dans les systèmes de matière molle. Comprendre leur comportement sous diverses conditions, y compris les champs externes, les interactions interparticulaires et le confinement, est essentiel pour faire progresser à la fois les connaissances théoriques et les applications pratiques.

1.2 État de l'Art

Les recherches récentes se concentrent sur la compréhension et le contrôle de l'assemblage et de la dynamique des colloïdes magnétiques sous des champs externes. Des études ont montré que les champs magnétiques peuvent guider l'auto-organisation de particules en structures ordonnées en une, deux ou trois dimensions [1]. Cet assemblage est piloté par les interactions magnétiques entre les particules, qui peuvent être modulées en variant l'intensité et la direction du champ. Ces structures peuvent également émerger via une excitation mécanique dans un milieu granulaire [2].

Dans les systèmes concentrés, les particules subissent des contraintes où chaque particule est confinée par ses voisines, formant des cages transitoires qui restreignent leur mouvement. Cet effet est particulièrement marqué près de la transition vitreuse, où la viscosité augmente et la diffusion des particules ralentit considérablement [3]. Dans les colloïdes magnétiques, l'application d'un champ peut modifier la structure locale et la dynamique en déformant ces cages. Par exemple, des études par diffusion des rayons X à petit angle ont révélé que dans des fluides magnétiques concentrés, les nanoparticules sont piégées dans des cages formées par leurs premiers voisins, cages qui peuvent être influencées par des champs externes [4].

De plus, la capacité à contrôler précisément la position et le mouvement des particules individuelles à l'aide de champs magnétiques a ouvert de nouvelles perspec-

tives pour des applications en microfluidique et dans les matériaux reconfigurables [5]. Des travaux récents ont démontré le potentiel d'agrégation à grande échelle induite par des champs à haute fréquence, illustrant la polyvalence de ces systèmes sous différentes conditions de champ [6]. Des recherches à l'Université de Bayreuth ont montré qu'un contrôle topologique précis des particules est possible grâce à des motifs magnétiques, offrant des perspectives pour des applications avancées [7].

1.3 L'Effet de Cage dans les Colloïdes Magnétiques

L'effet de cage est un phénomène fondamental dans les systèmes colloïdaux, où les particules sont temporairement confinées par leurs voisines, limitant leur mouvement brownien. Ce confinement devient particulièrement prononcé lorsque le système approche de la transition vitreuse, où la viscosité augmente et la diffusion devient subdiffusive [3]. Dans certains systèmes granulaires, pour lesquels on applique une vibration spatialement uniforme, un comportement similaire a été observé : l'augmentation de la fraction volumique conduit à la formation de cages temporaires qui piègent les particules, générant des dynamiques analogues à celles observées dans les systèmes colloïdaux denses [8]. Contrairement aux colloïdes, les systèmes granulaires sont athermiques, mais on peut trouver des analogies avec les systèmes thermiques si on leur injecte de l'énergie. La Fig. 1 illustre comment la mesure du déplacement quadratique moyen (MSD : Mean Squared Displacement) met en évidence ces différents régimes de diffusion.

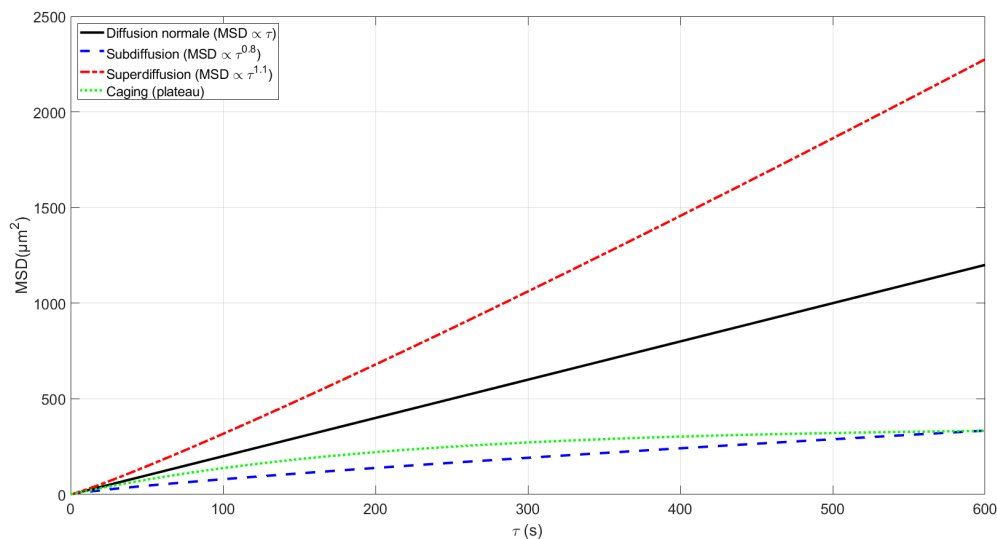


FIGURE 1 – Déplacement quadratique moyen (MSD) en fonction du temps lag τ pour différents régimes de diffusion dans un système de colloïdes magnétiques. Chaque courbe suit une loi de puissance de la forme $\text{MSD} \propto \tau^\alpha$: subdiffusion pour $\alpha < 1$ (bleu), diffusion normale pour $\alpha = 1$ (noir), superdiffusion pour $\alpha > 1$ (rouge), et plateau de confinement ou "cage" (vert). La valeur du coefficient de diffusion D est alors fixée à $1 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-\alpha}$. Ces régimes traduisent différents comportements dynamiques induits par les interactions magnétiques et le confinement.

Dans le contexte des colloïdes magnétiques, l'effet de cage est modulé non seulement par les interactions stériques, mais aussi par les interactions magnétiques anisotropes. Ces dernières influencent la formation et la stabilité des cages. Par exemple,

Zaccarelli et Poon ont exploré le rôle respectif des liaisons attractives et du confinement dans la formation des verres et gels colloïdaux, montrant comment différents types d'interactions peuvent conduire à des états arrêtés distincts [9]. Sheng et al. ont montré que des champs magnétiques externes permettent d'ajuster finement les dynamiques collectives, soulignant la possibilité de manipuler activement l'effet de cage [5].

Dans notre étude, ce phénomène est examiné dans un système bidimensionnel, où les particules sont confinées sur un substrat. L'interaction avec le substrat est une caractéristique importante de notre système, son effet sur la dynamique des particules fait partie de l'analyse.

1.4 Objectifs du Projet

L'objectif principal de ce projet est d'étudier l'influence des champs magnétiques sur l'effet de cage et la dynamique de diffusion dans les suspensions colloïdales magnétiques. Plus précisément, nous visons à :

- Caractériser les propriétés structurales et dynamiques des systèmes de colloïdes magnétiques sous différentes intensités de champs magnétiques.
- Mettre en évidence l'effet de cage en analysant les trajectoires des particules et les déplacements quadratiques moyens (MSD).
- Dégrossir un sujet qui sera poursuivi lors d'un projet doctoral. Nous identifierons donc des pistes pour des études futures à partir des résultats obtenus.

2 Méthodes

Cette section détaille les procédés utilisés pour obtenir des résultats. Les protocoles expérimentaux, le traitement des données ainsi que leurs outils d'analyse sont détaillés.

2.1 Manipulations

Nos expériences sont menées avec des billes superparamagnétiques de $4.5\mu m$ de diamètre. Il s'agit de billes *Dynabeads M-450 Epoxy*, des billes polymériques contenant un noyau magnétique à base d'oxyde de fer. La solution est disposée dans une boîte de $3 * 3cm$. Les mesures ont été effectuées sur des durées de 15 minutes. Le champ magnétique vertical est appliqué via une bobine circulaire, comme montré sur la Fig. 2. L'échantillon est placé au centre de la bobine et un microscope inversé, équipé d'une caméra CCD, permet l'acquisition des images au travers du fond transparent de la boîte. ImageJ [10], un logiciel de traitement d'image, est utilisé pour extraire les coordonnées des billes(2.2). La caméra a une résolution spatiale de $1px \simeq 0.56\mu m$ et temporelle de $\sim 300ms$. La solution commerciale nécessite un traitement préalable pour éviter l'aggrégation des billes, détaillé ci-après.

2.1.1 Echantillon

On étudie des billes de fer plongées dans du *sodium dodecyl sulfate* (SDS) concentré à $2.1g/L$ pour éviter l'adhérence des billes à leur contenant. La solution commerciale de *Dynabeads* a une concentration de $4 \cdot 10^8$ billes/ mL . La solution mère est

obtenue en diluant 50 μL de solution commerciale dans 3mL de SDS. Les solutions sont maintenues à température ambiante sur un tourniquet pour empêcher la sédimentation. Avant chaque manipulation, il faut soniquer, autrement dit soumettre à des ultra-sons, la fiole mère pour scinder les agglomérats et obtenir des billes uniques. Les solutions mères sont très concentrées, on les dilue dans du SDS dans le contenant avant l'observation et leur adhésion au contenant.

2.1.2 Contenant

L'objectif du contenant est de limiter les flux convectifs, en diminuant l'évaporation et le contact de l'échantillon avec les courants d'air extérieurs. Pour cela, 2 solutions ont été testées :

- Une boîte en plexiglas, pour stocker les nano-gravures. Elle est simple à nettoyer à l'aide d'éthanol, d'eau et de séchage à l'air. Elle garantit la planéité, l'herméticité et la simplicité. Le seul inconvénient de la boîte est sa taille. La surface est grande par rapport au besoin de nos expériences, ce qui amène à une consommation plus forte de billes et de SDS.
- La solution colloïdale, toujours mélangée au *SDS* était déposée seule sur une lamelle de microscope, exposée à l'air libre. Afin d'éviter l'évaporation et les effets environnementaux comme un courant d'air, un système artisanal a été conçu. La lamelle était recouverte d'une lame de verre, ce qui permettait de la protéger des effets extérieurs tels que les courants d'air. L'évaporation était retardée grâce à l'ajout d'éponges humides placées entre une épaisse plaque et l'échantillon.

Bien que les résultats avec les lamelles soient satisfaisants, nous avons décidé de ne pas poursuivre avec cette méthode. Elle s'est révélée plus complexe techniquement et nécessitait un certain temps pour que les éponges humidifient suffisamment l'espace. Ainsi, nous avons conservé la boîte en plexiglas.

2.1.3 Banc expérimental

Le banc expérimental est finalement composé de :

- Microscope et sa plateforme d'observation
- La bobine magnétique (circulaire dans notre étude)
- La boîte contenant la solution

La Fig. 2 montre que l'on place l'échantillon au centre de la bobine. Le générateur de courant qui alimente la bobine fonctionne jusqu'à $\approx 9A$, par pas de $0,01A$. Ces valeurs de courant permettent d'exercer un champ dans la bobine de $\approx 7mT$ maximum. La Fig. 3 est une photographie du dispositif expérimental montrant la boîte en plexiglas, la bobine magnétique circulaire et le générateur de courant. On distingue également l'objectif du microscope sous la face inférieure de la boîte.

2.1.4 Protocole expérimental

Avant d'observer le comportement des billes sous champ statique, il faut laisser au système le temps d'atteindre un régime d'équilibre et une distribution homogène des particules dans le contenant. Le temps nécessaire dépend du champ et de la concentration de la solution, il varie entre 15 minutes et 1 heure. Chaque bille a été suivie pendant une période de 15 minutes, avec un intervalle de temps de 15 secondes

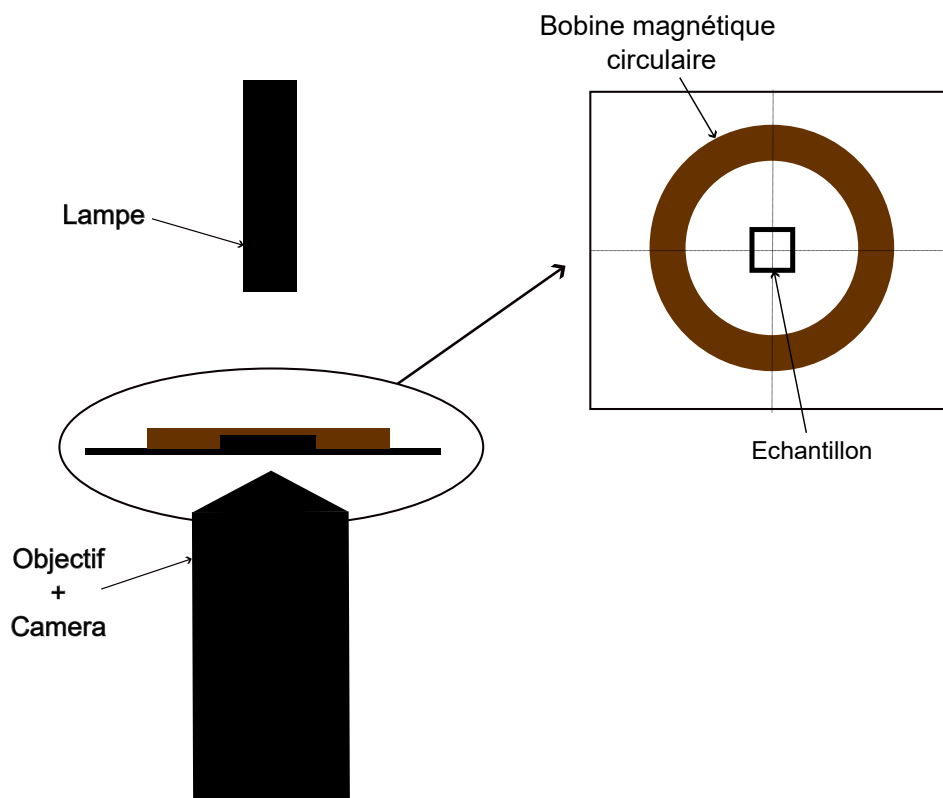


FIGURE 2 – Schéma du dispositif expérimental. La solution est placée dans une boîte en plexiglas transparent qui empêche l'évaporation et les effets ambiants. La boîte est placée au centre d'une bobine magnétique circulaire, sous la caméra du microscope

entre deux images. Avant le début de l'acquisition, le champ magnétique était déjà appliqué afin de permettre au système d'atteindre un état de quasi-équilibre, caractérisée par une concentration surfacique homogène et ressemblant à un réseau cristallin bidimensionnel. Cet état correspond également à un échantillon homogène. La valeur standard de l'intensité du champ magnétique vertical au centre de la bobine est 1.56 mT, une valeur discutée ultérieurement.

2.2 Traitement

Une fois l'acquisition effectuée, on veut extraire des images les coordonnées des particules à chaque instant. Le logiciel *ImageJ* permet d'identifier la position des billes à l'écran et génère un tableau contenant les coordonnées des particules contenues dans chaque image. Ce logiciel fonctionne à l'aide de macros, des programmes spécifiques (détaillés en annexe) à chaque manipulation.

2.3 Analyse

On connaît la position de chacune des billes à chaque instant. Un programme de tracking permet finalement d'établir la trajectoire de chacune des billes à partir du tableau généré par *ImageJ*. C'est à partir de ces trajectoires que les analyses seront menées.

Cette section détaille le processus d'analyse des données de trajectographie effectué à l'aide d'un script développé sous MATLAB. Ce processus vise à extraire des

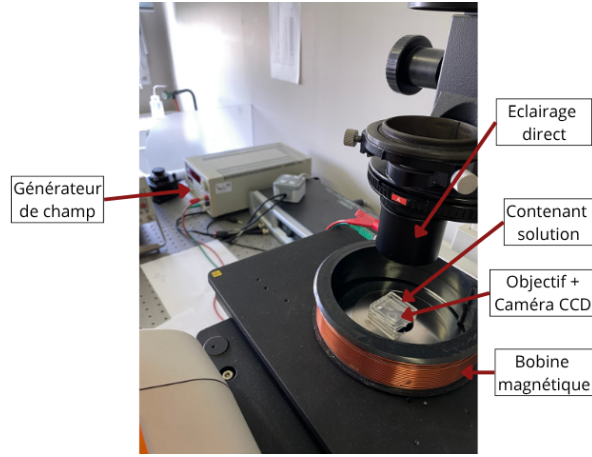


FIGURE 3 – Photographie du dispositif expérimental. La solution est placée dans une boîte en plexiglas transparent qui empêche l'évaporation et les effets ambiants. La boîte est placée au centre d'une bobine magnétique circulaire, sur la caméra du microscope. La bobine est alimentée par un générateur de courant continu visible sur la gauche de l'image.

informations pertinentes sur le mouvement de particules à partir de fichiers CSV contenant des données de position et de temps. Les étapes principales incluent la lecture des données, le suivi des particules, la correction de la dérive, le calcul du déplacement quadratique moyen (MSD), et l'analyse des voisins dans un rayon donné. Les outils mathématiques et les méthodes utilisées sont décrits ci-dessous, accompagnés des équations correspondantes.

2.3.1 Suivi des Particules en amont

Le suivi des particules est réalisé à l'aide de la fonction `track` de MATLAB, un algorithme de tracking écrit par Crocker & Grier [11], qui associe les positions des particules entre les images consécutives en respectant une distance maximale de déplacement (`MaxDisp`, fixé à 10 pixels). Cette fonction génère des trajectoires en assignant un identifiant unique à chaque particule suivie, produisant une matrice contenant les coordonnées (x, y) , le temps t , et l'identifiant de trajectoire. Chaque trajectoire est ensuite extraite individuellement pour une analyse spécifique. Les données brutes peuvent être visualisées sous forme de trajectoires, comme illustré sur la Fig. 5.

2.3.2 Lecture et Préparation des Données

Les données sont importées à partir de fichiers CSV contenant les coordonnées (x, y) des particules, leurs numéros d'image (frames), et les en-têtes associés. La fonction MATLAB `importdata` est utilisée pour lire ces fichiers, en identifiant les colonnes correspondant aux coordonnées x, y , et au numéro d'image. Le temps associé à chaque image est calculé en multipliant le numéro d'image (moins 1) par un intervalle de temps Δt :

$$t = (\text{Frame} - 1) \cdot \Delta t \quad (1)$$

Les lignes contenant des valeurs non numériques (NaN), dues à une mauvaise lecture par le logiciel de traitement d'image sont supprimées.

2.3.3 Correction du Mouvement Local

Pour corriger les dérives locales dans les trajectoires, on retranche à elle-même la vitesse moyenne autour d'une particule. Pour chaque point d'une trajectoire à l'instant t_i , les particules voisines situées dans un rayon r (variant de 0 à 580 pixels) sont identifiées. La vitesse moyenne des voisins est calculée comme suit :

$$v_x(t_i) = \frac{1}{N_v \cdot \Delta t} \sum_{j=1}^{N_v} (x_j(t_i) - x_j(t_i - \Delta t)), \quad v_y(t_i) = \frac{1}{N_v \cdot \Delta t} \sum_{j=1}^{N_v} (y_j(t_i) - y_j(t_i - \Delta t)) \quad (2)$$

où N_v est le nombre de voisins dans le rayon r , et $x_j(t_i), y_j(t_i)$ sont les coordonnées des voisins à l'instant t_i . La correction est appliquée de manière cumulative pour obtenir les coordonnées corrigées :

$$x_{\text{corr}}(t_i) = x(t_i) + \sum_{k=2}^i (-v_x(t_k) \cdot \Delta t), \quad y_{\text{corr}}(t_i) = y(t_i) + \sum_{k=2}^i (-v_y(t_k) \cdot \Delta t) \quad (3)$$

Cette correction permet de réduire l'impact des mouvements collectifs locaux sur les trajectoires individuelles. En effet, le mouvement des particules résulte de la superposition d'une marche aléatoire et d'une dérive collective induite par des écoulements de convection liés à des artefacts expérimentaux. Notre objectif est de caractériser la composante aléatoire du mouvement, indépendamment de cette dérive.

2.3.4 Calcul du Déplacement Quadratique Moyen (MSD)

Le déplacement quadratique moyen (MSD) est calculé pour quantifier la dynamique des particules. Pour une trajectoire donnée, le MSD pour un décalage temporel $\tau = l \cdot \Delta t$ (où l est le lag en nombre d'images) est défini comme :

$$\text{MSD}(\tau) = \frac{1}{N-l} \sum_{i=1}^{N-l} [(x_{\text{corr}}(t_i + \tau) - x_{\text{corr}}(t_i))^2 + (y_{\text{corr}}(t_i + \tau) - y_{\text{corr}}(t_i))^2] \quad (4)$$

où N est le nombre de points dans la trajectoire. Le MSD est calculé pour chaque trajectoire corrigée, jusqu'à un décalage maximal $\tau_{\text{max}} = \lfloor \max(t)/\Delta t \rfloor \cdot \Delta t$. La valeur du MSD est ensuite moyennée sur l'ensemble des trajectoires. Pour chaque valeur de τ , l'incertitude associée est estimée à partir de l'écart-type des valeurs individuelles de MSD, noté $\sigma_{\text{MSD}}(\tau)$, défini comme :

$$\sigma_{\text{MSD}}(\tau) = \sqrt{\frac{1}{M-1} \sum_{j=1}^M (\text{MSD}_j(\tau) - \langle \text{MSD}(\tau) \rangle)^2} \quad (5)$$

où M est le nombre total de trajectoires, $\text{MSD}_j(\tau)$ est la valeur pour la j^{e} trajectoire, et $\langle \text{MSD}(\tau) \rangle$ est la moyenne sur toutes les trajectoires. Pour représenter l'incertitude sur les courbes, on affiche l'écart-type divisé par la racine du nombre de trajectoires, c'est-à-dire :

$$\text{Erreur}(\tau) = \frac{\sigma_{\text{MSD}}(\tau)}{\sqrt{M}} \quad (6)$$

2.3.5 Analyse des Voisins

Pour chaque particule, à chaque instant, on dénombre le nombre de particules situées à une distance inférieure à un rayon r , ce qui constitue sa liste de voisins instantanés (N_v). Le nombre moyen de voisins est alors défini comme la moyenne de ces quantités sur l'ensemble des images et des particules. Autrement dit, le *nombre total de voisins* correspond à la somme de tous les voisins comptés pour chaque particule, à chaque image. Cette mesure fournit une estimation de la densité locale autour des particules, donnée par :

$$\text{Voisins moyens} = \frac{\text{Nombre total de voisins (toutes particules, tous instants)}}{\text{Nombre d'images} \cdot \text{Nombre de particules}} \quad (7)$$

Cette moyenne est calculée pour chaque valeur de rayon r , en excluant les valeurs non valides (par exemple les images où une particule est trop proche du bord du champ de vision pour permettre une mesure fiable). L'écart-type associé est également calculé afin d'évaluer la variabilité spatiale et temporelle du voisinage.

2.3.6 Conclusion

Ce processus d'analyse, implémenté sous MATLAB, permet une étude détaillée des dynamiques de particules à partir de données de trajectographie. Les outils de suivi, de correction de dérive locale, et de calcul du MSD et des voisins offrent une approche robuste pour caractériser les mouvements individuels et collectifs. Les résultats sont présentés de manière claire à travers des graphiques, facilitant l'interprétation des dépendances au rayon r .

3 Résultats

3.1 Trajectoires brutes

La Fig. 5 représente la trajectoire de chacune des particules suivies au cours de l'expérience. Il s'agit de la manipulation la plus réussie de l'étude, dans la mesure où elle ne présente aucun artefact expérimental visible. La mesure a été réalisée sur une durée totale de 15 minutes, avec une image relevée toutes les 15 secondes, soit un total de 60 images. La concentration surfacique est ici de 2.11 particules/1000 μm^2 , définie comme la concentration standard pour le reste de l'étude. Afin d'assurer que le système atteigne un état d'équilibre, nous avons attendu une heure après l'application du champ magnétique de 1.56mT avant de commencer l'enregistrement. Cette configuration sert ainsi de référence pour l'interprétation des résultats présentés dans les sections suivantes.

3.2 Reproductibilité des mesures

Pour assurer la fiabilité des résultats, la répétabilité des mesures a été systématiquement vérifiée. La Fig. 4a présente les MSD mesurés sur un même échantillon

soumis à un champ de $0.92mT$ en deux positions distinctes, où les courbes se superposent presque parfaitement, démontrant une grande cohérence. De même, la Fig. 4b montre les MSD obtenus en trois positions différentes sous des conditions standard (concentration $\simeq 2.11$ billes/ $1000\text{ }\mu\text{m}^2$, intensité de champ = $0.64mT$, diamètre = $4.5\text{ }\mu\text{m}$), avec des profils quasi identiques. Ces observations confirment que les systèmes sont comparables d'une expérience à l'autre et que les résultats sont reproductibles, renforçant la robustesse de l'analyse. Il est cependant bon de noter que la reproductibilité est moindre pour le MSD à τ élevé, cela reflète le nombre de données plus faible dans ce régime.

3.3 Influence de paramètres clefs sur le déplacement quadratique moyen

Nous analysons d'abord l'impact de trois paramètres clés sur le déplacement quadratique moyen (MSD) du système : la concentration de particules, la taille des billes, et l'intensité du champ magnétique vertical appliqué. Tout d'abord, l'effet de l'intensité du champ magnétique est illustré par la Fig. 6, qui présente les mesures du MSD brut pour trois valeurs différentes de courant (0.51 mT A , 0.92 mT , et 1.45 mT). Pour toutes les manipulations de cette sous-partie, nous avons laissé l'échantillon atteindre une position d'équilibre pendant 15 minutes. Ici, la concentration est similaire pour les 3 échantillons ($\simeq 2.10$ particules/ $1000\text{ }\mu\text{m}^2$). On observe une diminution du MSD au temps long avec l'augmentation du champ, suggérant un confinement accru des particules. Lorsque le champ augmente, on constate un point d'inflexion à temps court, suggérant un potentiel confinement ou une illustration du manque de statistiques à temps plus long. La Fig. 7 illustre l'influence de la concentration sur le déplacement quadratique moyen. Les mesures ont été effectuées pour trois volumes de billes différents : 0.72 , 2.11 et 6.31 particules/ $1000\text{ }\mu\text{m}^2$. La concentration intermédiaire (2.11 particules/ $1000\text{ }\mu\text{m}^2$) est désormais utilisée comme référence ($C = 1$). La mesure est effectuée à l'équilibre, après 15 minutes d'attente. L'intensité du champ magnétique est fixée à $0.92mT$. On observe que des concentrations plus élevées réduisent le MSD, ce qui est cohérent avec une densité locale accrue et des interactions renforcées entre particules. Enfin, la Fig. 8 compare le MSD pour deux tailles de billes différentes, où l'on constate que les billes les plus grosses ont un MSD plus faible. Les billes de $4.5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre sont moins susceptibles de former des chaînes lorsque l'intensité du champ magnétique vertical appliqué augmente, un phénomène que l'on veut éviter. De plus, leur détection par le logiciel de traitement d'image est plus fiable. Les manipulations seront désormais conduites avec les billes de $4.5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre.

Outre l'impact sur le MSD, la concentration influence également la structure spatiale des particules, comme le montre la Fig. 9, qui compare la fonction de distribution radiale $g(r)$ pour deux échantillons équivalents mais de concentrations différentes ($C=1$ en bleu et $C=3$ en orange). La fonction $g(r)$, définie comme $g(r) = \frac{1}{\rho} \frac{dN(r)}{2\pi r dr}$, où ρ est la densité moyenne des particules et $dN(r)$ le nombre de particules dans une couronne annulaire de rayon r et d'épaisseur dr , reflète la probabilité de trouver une particule à une distance r . Une augmentation marquée de $g(r)$ à courte distance pour l'échantillon de concentration plus élevée ($C=3$) indique une densité locale accrue, avec un pic initial plus prononcé traduisant des interactions plus fréquentes entre particules voisines. À plus grande distance, les oscillations de $g(r)$ suggèrent une organisation partielle, plus marquée pour $C=3$ (pics plus hauts), avec une distance caractéristique différente, révélant une certaine structuration. On note par

ailleurs que $g(r)$ tend vers une valeur proche de 1 à grande distance, caractéristique d'un état liquide. Le fait que cette asymptote ne soit pas atteinte à $r = 200 \mu\text{m}$ indique la présence d'un ordre résiduel à longue portée, typique d'un liquide froid.

3.4 Analyse de la structure spatiale des particules

Bien que l'organisation apparente des trajectoires brutes (Fig. 5) évoque une structure quasi-cristalline, un mouvement anormal est clairement visible dans le coin supérieur gauche du champ d'observation. Après inspection de l'échantillon, il s'avère que le champ magnétique vertical appliqué était trop intense pour empêcher la formation de chaînes de billes. De telles chaînes se sont effectivement formées en dehors du champ de la caméra, ce qui a entraîné un réarrangement local des particules. Les lacunes créées par l'agrégation des billes provoquent alors une diffusion désordonnée dans la région concernée, ce qui pourrait expliquer la dérive apparente des particules dans cette direction. Le réglage du champ appliqué est délicat : il doit être suffisamment fort pour favoriser une distribution homogène des particules et tendre vers un ordre cristallin, tout en restant en deçà du seuil critique de formation de chaînes, aux alentours de $1.84mT$ mais ce seuil dépend de la concentration surfacique. Ce type de mouvement convectif pourrait également résulter d'une convection thermique ou d'un défaut de planéité de la cellule. L'origine précise de cette dérive reste incertaine. L'intensité du mouvement reste modérée et n'altère pas la qualité globale de la mesure. Il reste néanmoins nécessaire d'y remédier en appliquant une correction locale des trajectoires avant d'analyser les propriétés de diffusion. Le choix du rayon r , rayon de la correction pour une particule donnée, est crucial, car il fixe l'échelle spatiale sur laquelle la dérive est considérée comme cohérente. Une étude détaillée de l'influence de r sera fournie dans une section ultérieure.

La Fig. 10 montre, en haut, l'évolution des trajectoires des particules après différentes méthodes de correction. La mesure a été effectuée après 15 minutes d'attente jusqu'à l'équilibre. La concentration est de ~ 2.70 particules/ $1000\mu\text{m}^2$. Le champ est fixé à $1.38mT$. Les données brutes à gauche révèlent des structures cohérentes affectées par la dérive. Au centre, nous présentons les trajectoires après correction globale, obtenue en soustrayant à chaque image la vitesse moyenne de toutes les particules. A cause des inhomogénéités spatiales du mouvement convectif, cette correction globale ne permet pas d'éliminer les dérives partout dans l'échantillon. Le panneau de droite correspond à la méthode de correction locale, dans laquelle une moyenne mobile de la vitesse des particules voisines (dans un rayon spatial fixé) est soustraite de chaque trajectoire. Cette approche localisée permet d'éliminer plus efficacement les dérives convectives locales et de récupérer le mouvement purement diffusif des particules, en tenant compte des dérives variables dans l'espace.

Les MSD correspondants sont présentés sur la rangée inférieure. Sans correction (en bas à gauche), le MSD montre un comportement super-diffusif, indiquant que le mouvement apparent est dominé par la dérive. Après correction globale (en bas au centre), les valeurs du MSD sont significativement réduites, mais l'influence des dérives locales restantes persiste, notamment aux grandes échelles temporelles. Enfin, le MSD corrigé localement (en bas à droite) présente une augmentation beaucoup plus lente, cohérente avec un mouvement sous-diffusif ou confiné, et est plus représentatif de la dynamique intrinsèque des particules dans le système.

La Fig. 11 présente l'évolution de la valeur du MSD à τ_{max} , le dernier instant où la particule est observée, en fonction du rayon r utilisé pour la correction locale

par moyenne mobile. On observe une montée abrupte du MSD à partir d'environ $r = 30 \mu\text{m}$, seuil à partir duquel les premières particules voisines commencent à être incluses dans le calcul. Ce comportement est corroboré par la courbe orange, représentant le nombre moyen de voisins, dont la pente s'accroît également à ce même rayon. Cette synchronisation confirme l'impact direct de la correction locale sur les trajectoires. La croissance quadratique du nombre de voisins en fonction de r est conforme à ce que l'on attend d'un système en deux dimensions, où la surface explorée croît comme r^2 .

Au-delà du rayon de premier voisinage, la croissance du MSD devient plus lente, tendant vers un comportement quasi-logarithmique. Cela montre que, bien que la soustraction d'une dérive locale améliore nettement les résultats, la méthode basée sur un rayon r de correction n'est pas entièrement satisfaisante : le MSD reste faiblement dépendant du choix de r , comme le montre la Fig. 11, alors qu'un cas idéal présenterait un MSD indépendant de ce paramètre. Cette dépendance résiduelle suggère que la dérive locale n'est pas complètement éliminée et que le système reste insuffisamment figé pour permettre l'observation claire d'un effet de *caging*. En d'autres termes, les vitesses moyennes locales ne convergent pas suffisamment vite vers un régime collectif stable. Il sera donc nécessaire, soit d'affiner la méthode de correction, soit de refaire des manipulations dans des conditions expérimentales limitant davantage la dérive globale. Une analyse complémentaire du MSD en fonction du temps, pour cinq valeurs de rayon différentes, viendra appuyer cette interprétation.

La Fig. 12 montre l'évolution du déplacement quadratique moyen (MSD) en fonction du temps pour différentes largeurs de moyenne mobile, exprimées ici en rayon. On observe que, quel que soit le rayon utilisé, la dynamique reste globalement inchangée. Cette cohérence entre les courbes suggère que l'échantillon de trajectoires corrigées est suffisamment homogène. Un autre résultat frappant est l'évolution du MSD en échelle log-log, qui indique une croissance proche d'une loi puissance du type $\text{MSD} \sim \tau^\alpha$, où $\alpha > 1$. Or, comme mentionné en introduction, on s'attendait à voir apparaître un plateau à long terme, signature typique du confinement des particules dans des cages formées par leurs voisines. L'absence du plateau est donc inattendue. Une autre hypothèse est qu'une subtilité du phénomène de *caging* échappe encore à notre compréhension, et que les courbes reflètent fidèlement une réalité physique plus complexe.

Des expériences à plus long terme (jusqu'à trois heures), supposées révéler plus clairement le régime de *caging*, ont également été réalisées mais ont conduit à des résultats similaires. Il aurait été intéressant d'explorer des intensités de champ magnétique vertical plus élevées pour renforcer les cages et potentiellement faire apparaître un régime de plateau. Cependant, comme évoqué précédemment, dépasser un certain seuil critique entraîne la formation de chaînes de billes magnétiques, modifiant radicalement la structure du système. Les données présentées ici se situent donc au voisinage de ce seuil, dans une région où l'équilibre entre liberté de mouvement et interactions reste délicat.

On peut toutefois noter que les trajectoires (Fig. 5) suggèrent tout de même une forme de *caging* : en effet, les particules conservent leurs voisines sur de longues périodes, avec peu de réarrangements. Le fait que le MSD ne montre pas de plateau suggère alors que ce *caging* ne correspond pas exactement à celui décrit dans la littérature. Il s'agirait potentiellement d'un *caging* d'un type nouveau, propre à notre système, qui nécessiterait le développement d'un cadre théorique spécifique ainsi que

d'outils de quantification adaptés.

Conclusion & Perspectives

Cette étude a permis de révéler des dynamiques fascinantes dans les systèmes de colloïdes magnétiques sous champ magnétique. Les trajectoires observées (Fig. 4) suggèrent une forme de caging, caractérisée par une stabilité remarquable des voisins des particules, indiquant un phénomène de confinement distinct de celui décrit dans la littérature. L'absence d'un plateau dans le MSD suggère l'émergence d'un caging d'un type nouveau, propre à notre système, qui offre une opportunité unique pour le développement d'un cadre théorique innovant et d'outils de quantification spécifiques. Les perspectives futures incluent :

- Approfondir le phénomène apparent de caging, en développant des méthodes adaptées pour quantifier ce confinement unique et enrichir notre compréhension des dynamiques colloïdales.
- Développer un protocole optimisé pour minimiser les dérives locales, améliorant ainsi la précision des analyses et des corrections des trajectoires.
- Étudier le seuil de formation des chaînes de billes, ainsi que leur structure, pour élucider les transitions induites par le champ magnétique et leurs implications.

Ces avancées promettent de nouvelles découvertes dans le domaine des colloïdes magnétiques et de leurs applications.

Références

- [1] Mingsheng Wang, Le He, and Yadong Yin. Magnetic field guided colloidal assembly. *Materials Today*, 16(4) :110–116, April 2013.
- [2] René Messina, Sarah Aljawhari, Lydiane Bécu, Julien Schockmel, Geoffroy Lumay, and Nicolas Vandewalle. Quantitatively mimicking wet colloidal suspensions with dry granular media. *Scientific Reports*, 5(1) :10348, June 2015.
- [3] Eric R Weeks and D. A Weitz. Subdiffusion and the cage effect studied near the colloidal glass transition. *Chemical Physics*, 284(1) :361–367, November 2002.
- [4] E. Wandersman, A. Cēbers, E. Dubois, G. Mériguet, A. Robert, and R. Perzynski. The cage elasticity and under-field structure of concentrated magnetic colloids probed by small angle X-ray scattering. *Soft Matter*, 9(48) :11480–11489, November 2013. Publisher : The Royal Society of Chemistry.
- [5] Zhizhi Sheng, Mengchuang Zhang, Jing Liu, Paolo Maggaretti, Jianyu Li, Shuli Wang, Wei Lv, Rongrong Zhang, Yi Fan, Yunmao Zhang, Xinyu Chen, and Xu Hou. Reconfiguring confined magnetic colloids with tunable fluid transport behavior. *National Science Review*, 8(5) :nwaa301, December 2020.
- [6] V. Socoliuc and R. Turcu. Large scale aggregation in magnetic colloids induced by high frequency magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500 :166348, April 2020.
- [7] Anja-Maria Meister and Bayreuth University. Study shows precise control of colloids through magnetism is possible.
- [8] P.M. Reis. Caging Dynamics in a Granular Fluid | *Phys. Rev. Lett.*

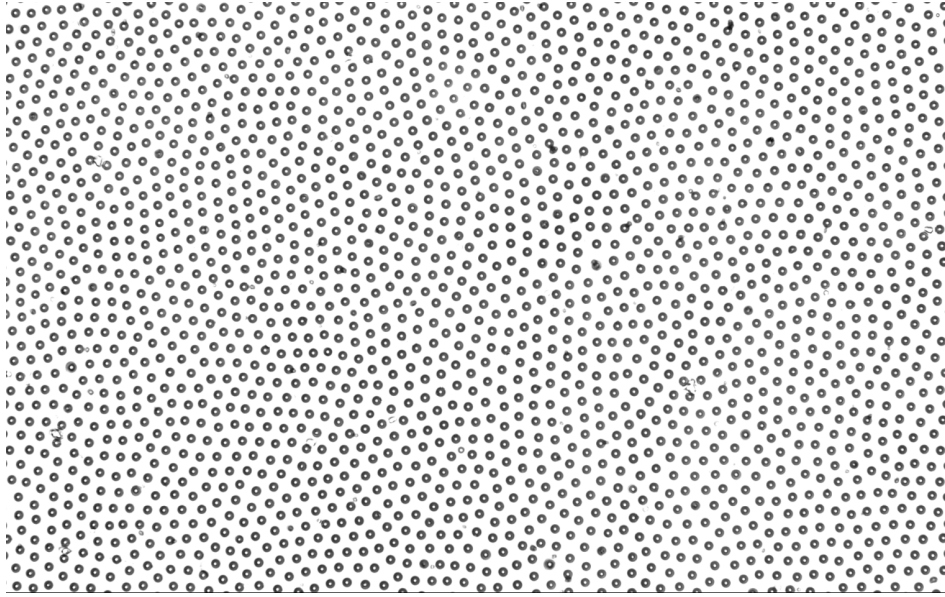
- [9] Emanuela Zaccarelli and Wilson C. K. Poon. Colloidal glasses and gels : The interplay of bonding and caging. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(36) :15203–15208, September 2009. Publisher : Proceedings of the National Academy of Sciences.
- [10] Caroline A. Schneider, Wayne S. Rasband, and Kevin W. Eliceiri. NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7) :671–675, July 2012. Publisher : Nature Publishing Group.
- [11] John C. Crocker and David G. Grier. Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(1) :298–310, April 1996.

Traitement automatisé des images avec une macro *ImageJ*

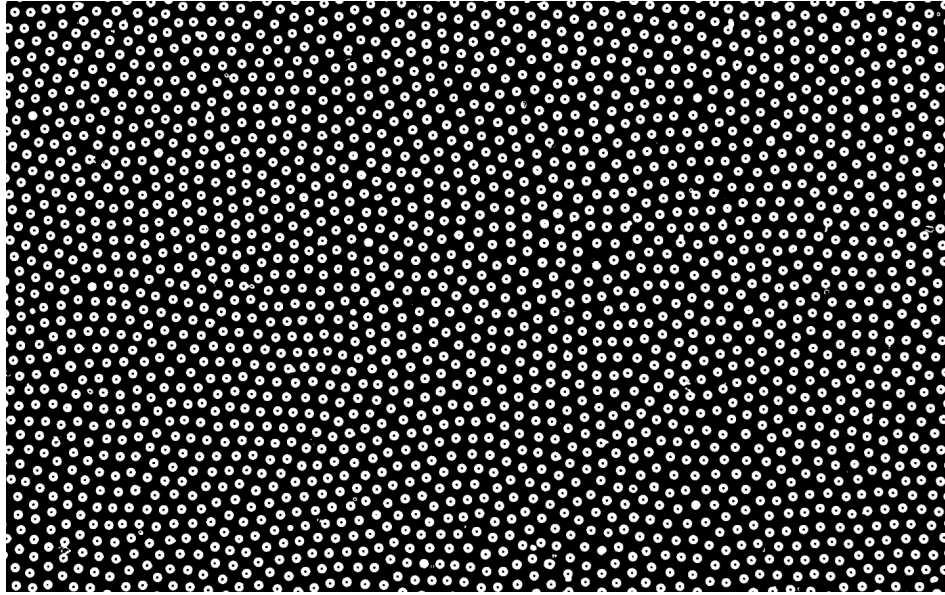
Afin d’extraire les positions des particules à partir des séquences d’images expérimentales, un traitement d’image est nécessaire. Celui-ci permet d’éliminer un grand nombre d’artefacts visuels tels que les poussières, les irrégularités de surface de la boîte d’échantillon, ou encore les défauts de capteur. Ces artefacts nuisent à la qualité des détections et peuvent introduire des biais significatifs dans les résultats. Le traitement standard appliqué comprend notamment une conversion en niveaux de gris, un seuillage local, ainsi qu’un filtrage basé sur des critères morphologiques afin de ne conserver que les objets correspondant aux billes.

Le but principal de ce traitement est d’associer à chaque bille détectée ses coordonnées (x, y) dans l’image, pour chaque pas de temps, de manière à reconstruire leurs trajectoires au cours de l’expérience. Ces informations sont ensuite exportées sous forme de fichiers `.csv` exploitables en post-traitement.

Ce traitement doit être répété pour un très grand nombre de fichiers image, représentant plusieurs heures de mesure et plusieurs milliers d’images. Pour automatiser ce processus et garantir une reproductibilité des analyses, une macro *ImageJ* a été développée. Celle-ci permet à l’utilisateur de sélectionner un dossier de destination pour les résultats, de traiter plusieurs dossiers contenant des séquences d’images, et d’enregistrer automatiquement les coordonnées et les mesures associées pour chaque particule. Chaque dossier est ouvert, traité, filtré et analysé selon des paramètres constants. Ce processus automatisé a permis de réduire drastiquement le temps de traitement manuel et d’assurer une homogénéité dans l’analyse des données.



(a) Image brute avant traitement.



(b) Image après seuillage et filtrage.

FIGURE 13 – Comparaison d’une image expérimentale avant et après traitement d’image. Le seuillage permet d’extraire les particules tout en éliminant les artefacts.

Calcul du champ magnétique pour une bobine parfaitement circulaire

Pour une boucle circulaire unique de rayon R parcourue par un courant I , le champ magnétique B en son centre est donné par la loi de Biot-Savart appliquée à une géométrie circulaire :

$$B = \frac{\mu_0 I}{2R}$$

où $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T m A}^{-1}$, I est le courant en ampères (A), et R le rayon en mètres (m).

Pour une bobine comportant N spires, chacune contribuant au champ magnétique au centre, et en supposant que toutes les spires sont dans le même plan ou que la bobine est suffisamment fine pour être approximée ainsi, le champ total est :

$$B = \frac{\mu_0 N I}{2R}$$

Cette formule est valide pour une bobine parfaitement circulaire où l'épaisseur est négligeable par rapport au rayon.

Dans cet exemple, la bobine a $N = 95$ spires et un rayon $R = 6,5 \text{ cm} = 0,065 \text{ m}$. Le champ magnétique s'exprime donc par :

$$B = \frac{4\pi \times 10^{-7} \times 95 \times I}{2 \times 0,065} \text{ T}$$

Calcul du facteur constant :

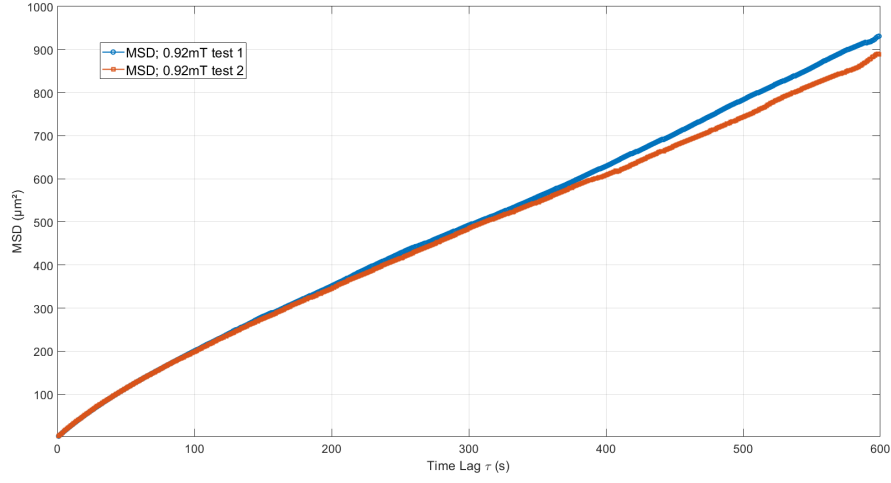
$$k = \frac{4\pi \times 10^{-7} \times 95}{2 \times 0,065} \approx 9,1827 \times 10^{-4} \text{ T A}^{-1}$$

Ainsi :

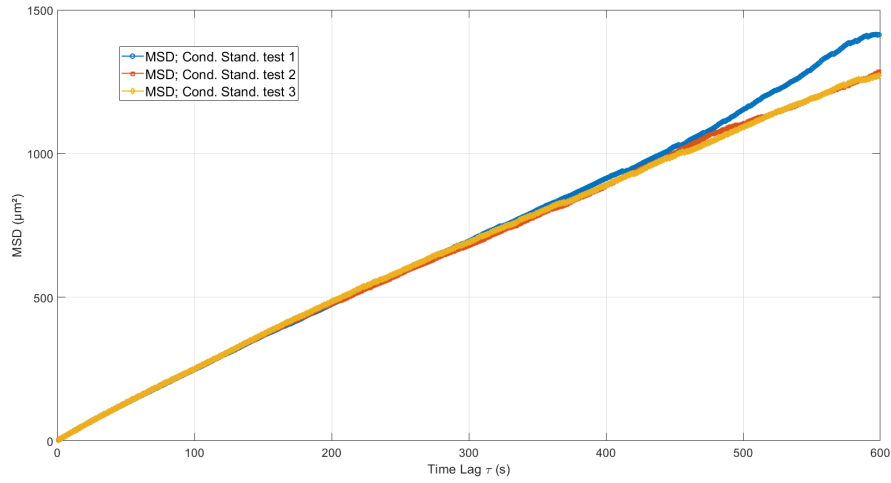
$$B = 9,1827 \times 10^{-4} I \text{ T} = 0,91827 I \text{ mT}$$

où I est en ampères. Le facteur de conversion est donc :

$$B \approx 0,918 I \text{ mT}$$



(a) Mesures de MSD sur un même échantillon soumis à un champ de $0.92mT$ en deux positions. On constate que les mesures conservent la répétabilité.



(b) Mesures effectuées en 3 positions sur les conditions définies comme standard : $c = \simeq 2,11$ particules/ $1000\mu m^2$, Valeur du champ au centre de la bobine = $0.64mT$, Diamètre des billes = $4.5\mu m$

FIGURE 4 – Mesures de MSD effectuées dans les mêmes conditions mais à des positions différentes. La répétabilité des mesures était systématiquement vérifiée lors des manipulations.

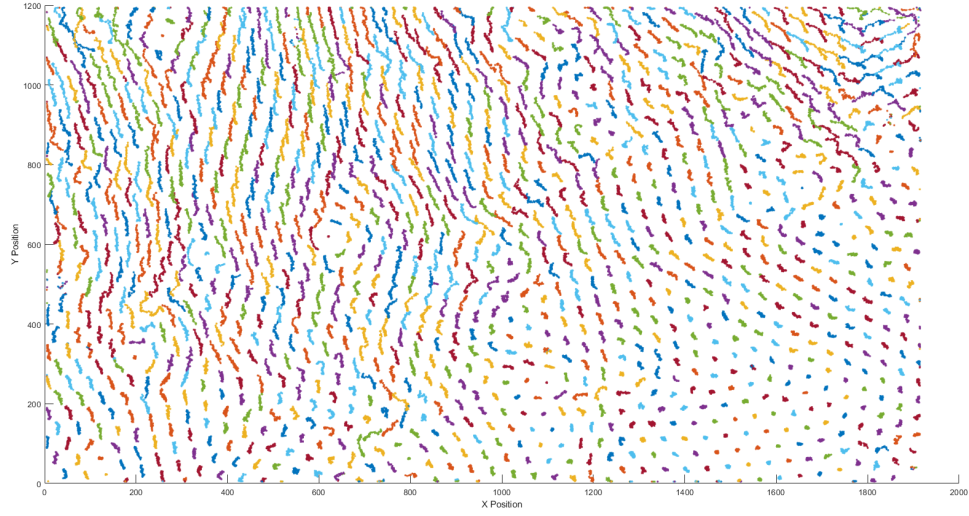


FIGURE 5 – Trajectoires brutes de 1300 billes, suivies pendant 15 minutes avec un intervalle de 15 secondes entre chaque image. Chaque bille est représentée par une couleur différente.

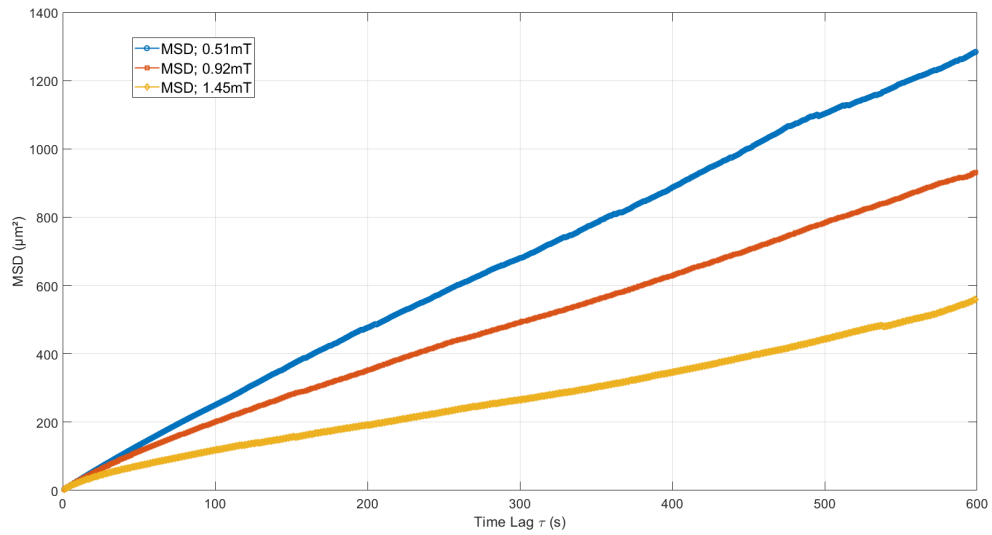


FIGURE 6 – Mesures du MSD pour 3 valeurs différentes du champ magnétique vertical ressenti au centre de la bobine.

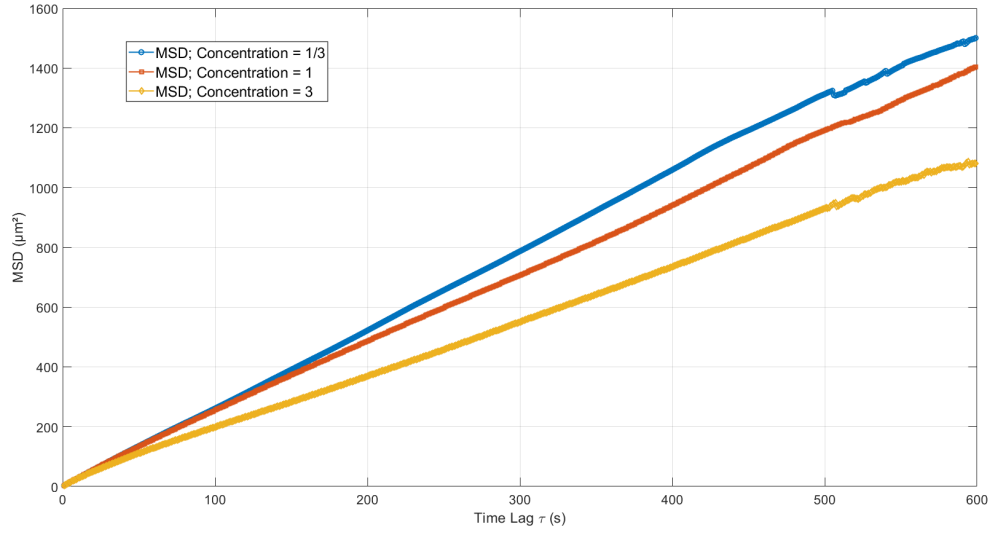


FIGURE 7 – Mesures du déplacement quadratique moyen (MSD) pour trois concentrations différentes de billes : 0.72, 2.11 et 6.31 particules/1000 μm^2 . La concentration intermédiaire (2.11 particules/1000 μm^2) est utilisée comme référence et définie comme concentration standard ($C = 1$).

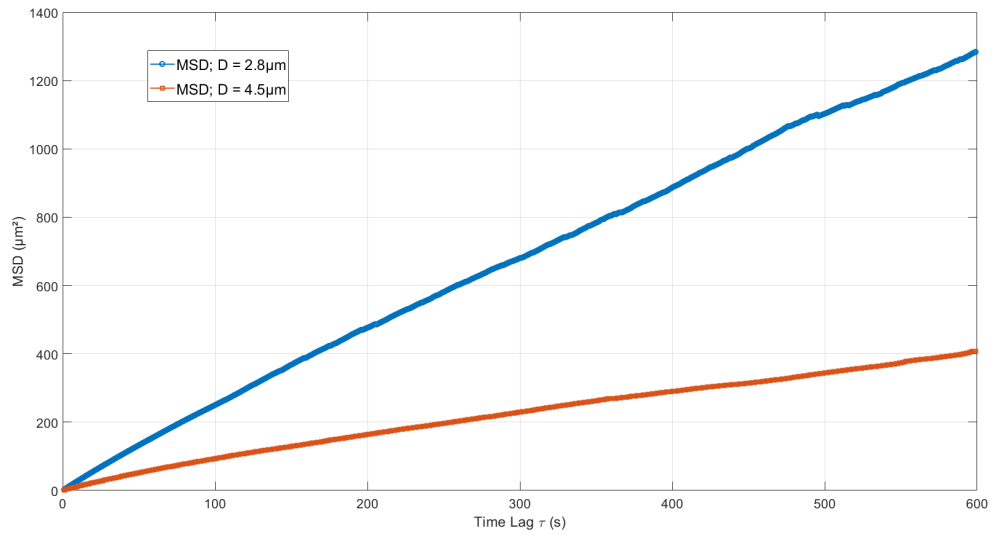


FIGURE 8 – Mesures du MSD pour 2 tailles de billes différentes. L'ensemble des prochaines mesures sera effectué sur les billes de 4.5 μm de diamètre.

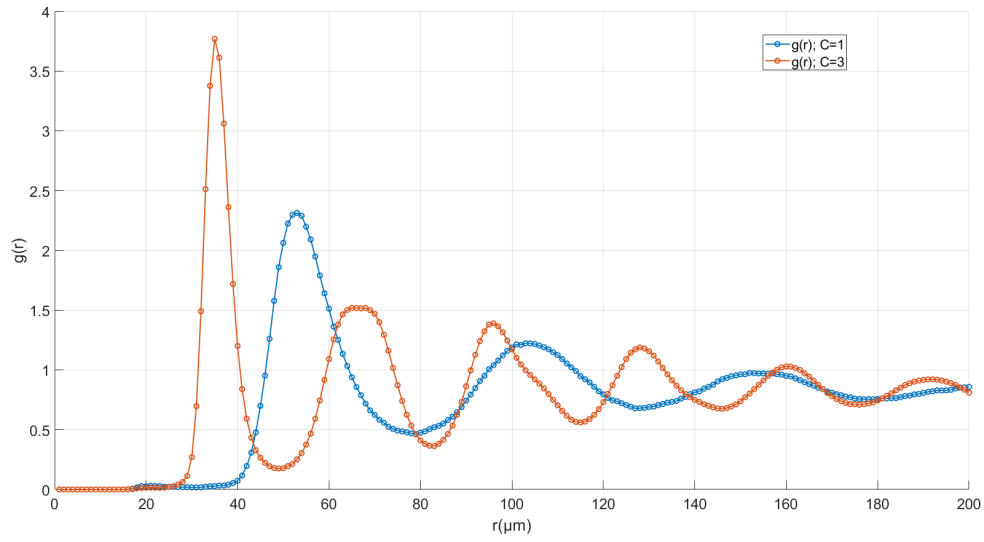


FIGURE 9 – Comparaison de la fonction de distribution radiale $g(r)$ pour deux échantillons de concentrations différentes : $C=1$ (bleu) et $C=3$ (orange). Les pics initiaux et les oscillations reflètent les variations de densité locale et d'organisation spatiale.

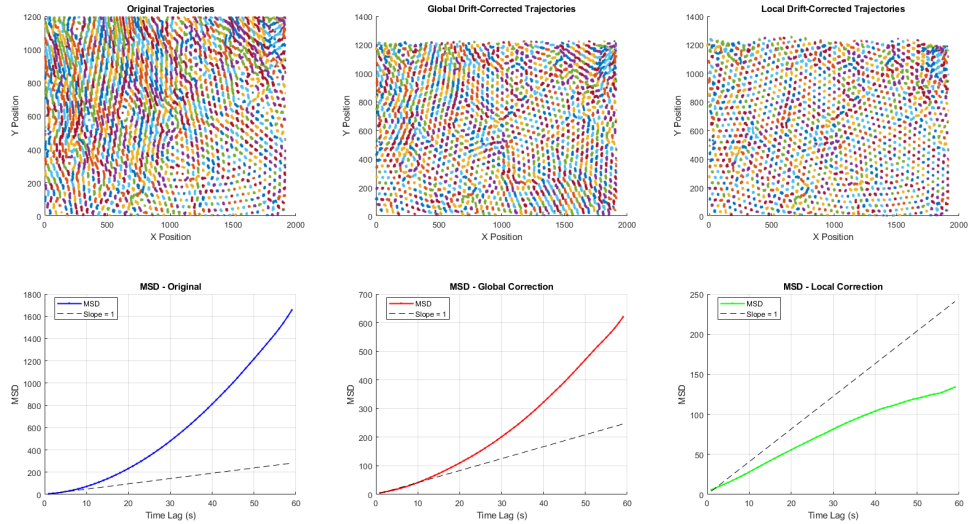


FIGURE 10 – Rangée du haut : trajectoires brutes (gauche), corrigées globalement (centre) et corrigées localement pour un rayon $r=83\mu\text{m}$ (droite) pour un ensemble de particules suivies. Rangée du bas : Déplacements quadratiques moyens (MSD) correspondants en fonction du temps. Chaque ligne pointillée représente la pente de référence correspondant à une diffusion normale ($MSD \propto \tau$).

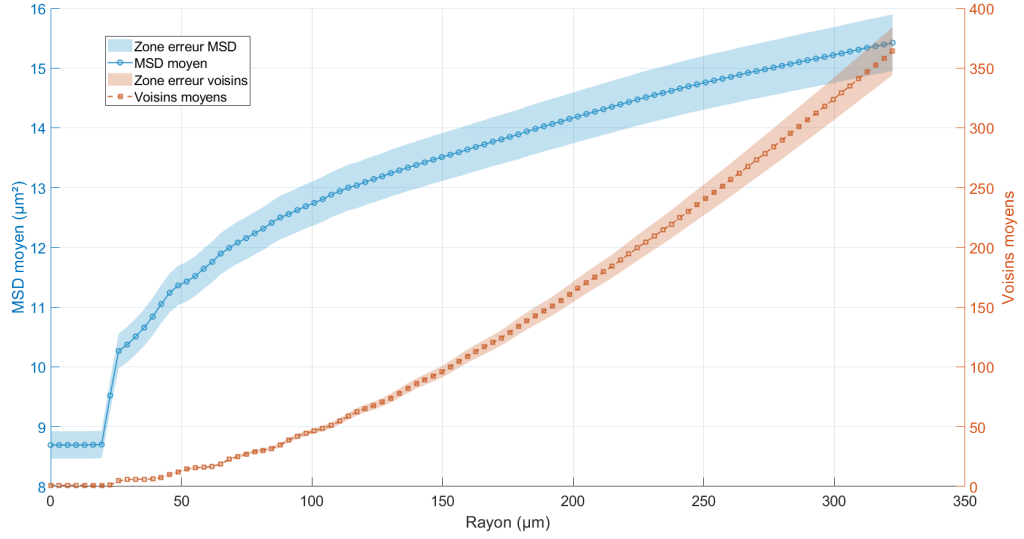


FIGURE 11 – Tracé de la dernière valeur du MSD ($\tau = \tau_{max}$) en fonction du rayon de la correction mobile. Mesure de 15 minutes (intervalle = 15s) faite à concentration de référence après 45 minutes d'attente pour le régime d'équilibre, échantillon soumis à un champ de $1.56mT$

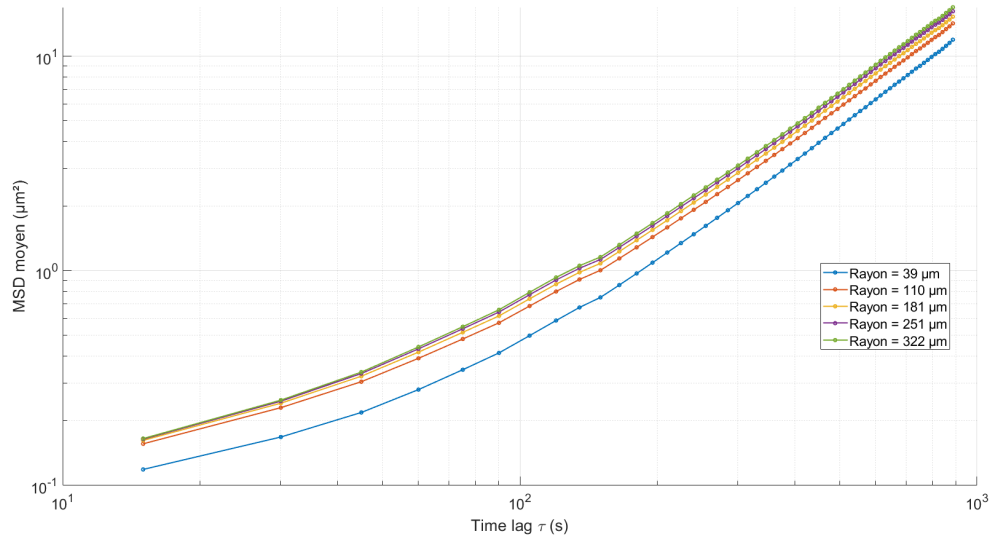


FIGURE 12 – Tracé du MSD en échelle log-log en fonction de l'intervalle de temps τ pour différentes valeurs de rayon r . Les MSD tracés sont, de manière inattendue, proportionnels à τ . Même mesure que la Fig. 11.